

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 24 • HEFT 6 • NOVEMBER 1935

## *Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen. III Zustandsdiagramme teilweise geordneter Mischphasen Von G. Borelius*

(Mit 4 Figuren)

§ 1. *Einleitung.* In der ersten Arbeit dieser Reihe<sup>1)</sup> wurden die zuerst von Johansson und Linde<sup>2)</sup> festgestellten Umwandlungen zwischen geordneten und ungeordneten Atomverteilungen in metallischen Mischphasen und die dabei auftretenden Hystereseerscheinungen<sup>3)</sup> durch die theoretische Behandlung einer Legierung stöchiometrischer Zusammensetzung beleuchtet. Im folgenden soll nun ein Versuch gemacht werden, die Theorie auch auf andere Legierungen außerhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung auszudehnen. Im wesentlichen soll hier dieselbe theoretische Methode benutzt werden, die sich in der vorigen Arbeit als nützlich erwiesen hat, und die, wie mir scheint, gewisse wesentliche Vorteile im Vergleich mit den Methoden hat, die in den letzten Jahren von anderen Forschern<sup>4, 5, 6, 7, 8)</sup> für die Behandlung derselben oder verwandter Probleme benutzt worden sind. Die erweiterte Aufgabe hat aber eine Erweiterung des theoretischen Grundes notwendig gemacht, sowie auch gewisse Änderungen als vorteilhaft erwiesen. Die wichtigste Abweichung von der früheren Arbeit ist die, daß die Nullpunksentropie als Maß des Unordnungsgrades eingeführt worden ist. Sie scheint wesentlich allgemeiner verwendbar zu sein als die früher vom Verf. vorgeschlagenen Maße, sowie auch als der von Wagner und Schottky<sup>5)</sup> eingeführte Fehl Ordnungsgrad, der nur für kleine Abweichungen von der vollständigen Ordnung von Nutzen sein dürfte.

1) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 57. 1934.

2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925.

3) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 86. S. 291. 1928.

4) W. Gorsky, Ztschr. f. Phys. 50. S. 64. 1928.

5) C. Wagner u. W. Schottky, Ztschr. phys. Chemie 11. 5. S. 163. 1930.

6) U. Dehlinger, Ztschr. f. Phys. 74. 5. S. 267 u. 83. 5. S. 832. 1933.

7) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. 145. S. 699. 1934.

8) H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. 150. S. 552. 1935.

Die §§ 2 bis 4 enthalten die rein thermodynamischen Grundlagen. In §§ 5 bis 7 werden gewisse allgemeine atomistische Ansätze für die Entropie und Energie am absoluten Nullpunkt gemacht. Die letzten Paragraphen behandeln auf dieser Grundlage verschiedene Formen von Zustandsdiagrammen der Legierungen mit teilweise geordneten Mischphasen.

§ 2. *Allgemeine Bedingungen für die Gleichgewichte binärer Legierungen.* Das Gleichgewicht eines homogenen oder heterogenen Systems ist bei konstantem Druck allgemein dadurch bestimmt, daß sein thermodynamisches Potential

$$(1) \quad G = U - TS + pV$$

ein Minimum sein soll. Hier bedeutet bekanntlich  $U$  den Energieinhalt,  $T$  die absolute Temperatur,  $S$  die Entropie,  $p$  den Druck und  $V$  das Volumen. Da wir nur die Gleichgewichte der Legierungen bei gewöhnlichem kleinem Druck behandeln wollen, können, da die Volumenänderungen der Legierungen immer klein sind, die Variationen im letzten Glied vernachlässigt werden und an Stelle von  $G$  tritt als thermodynamisches Potential die freie Energie

$$(2) \quad F = U - TS.$$

Nach der Phasenregel von Gibbs kann nun eine binäre Legierung bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur  $T$  bei Gleichgewicht höchstens zwei verschiedene feste Phasen enthalten. Wir haben also mit ein- und zweiphasigen Zuständen zu rechnen. Bei zweiphasigen Legierungen setzt sich dabei die freie Energie pro Gramm-atom  $F$  aus den freien Energien pro Gramm-atom  $F_1$  und  $F_2$  der beiden Phasen zusammen gemäß der Formel

$$(3) \quad F = xF_1 + (1-x)F_2,$$

wo  $x$  und  $(1-x)$  die Atombruchteile angeben, mit denen die beiden Phasen in der Legierung eingehen. Enthält ein Gramm-atom der Legierung  $p$  Gramm-atom der Komponente  $A$  und  $q = 1-p$  Gramm-atom der Komponente  $B$ , und enthält je ein Gramm-atom der beiden Phasen die entsprechenden Atombruchteile  $p_1$  und  $q_1 = 1-p_1$  bzw.  $p_2$  und  $q_2 = 1-p_2$ , gilt dabei wegen der Konstanz der Masse die Bedingung

$$(4) \quad xq_1 + (1-x)q_2 = q.$$

Diese Bedingung kann auch geschrieben werden

$$(5) \quad x = \frac{q_2 - q}{q_2 - q_1}, \quad 1-x = \frac{q - q_1}{q_2 - q_1}$$

oder

$$(6) \quad x:(1-x) = (q_2 - q):(q - q_1)$$

und ist in der letzten Form als Hebelbeziehung bekannt.

In der klassischen Theorie der heterogen Gleichgewichte, die überhaupt nicht mit der Möglichkeit einer stetigen Variation der Unordnung der Atomanordnung auf den Gitterpunkten rechnete, war die freie Energie  $F$  eines Grammatoms einer Mischphase bei kleinen Drucken durch seine Temperatur  $T$  und Konzentration  $q$  völlig bestimmt. Will man mit der Theorie auch die teilweise geordneten Mischphasen umfassen, tritt noch der Unordnungsgrad als dritte Variable hinzu. Diese Größe, die erst im nächsten Paragraphen näher definiert werden soll, wollen wir in dieser Arbeit mit  $s$  bezeichnen.

Bei einer einphasigen Legierung mit gegebener Konzentration  $q$  stellt sich bei konstanter Temperatur  $T$  der Unordnungsgrad so ein, daß bei Gleichgewicht die freie Energie ein Minimum wird. Es ist dann, da  $s$  nur innerhalb gewisser Grenzen variieren kann,

$$(7) \quad \frac{\partial F}{\partial s} > 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial F}{\partial s} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial F}{\partial s} < 0,$$

je nachdem  $s$  seinen kleinsten oder einen mittleren oder seinen höchsten Wert hat.

Bei einer zweiphasigen Legierung gibt die Gleichgewichtsbedingung, daß  $F$  ein Minimum sein soll, wegen (3) und (5)

$$(8) \quad \frac{q_2 - q_1}{q_2 - q_1} F(q_1, s_1, T) + \frac{q - q_1}{q_2 - q_1} F(q_2, s_2, T) = \text{Min.}$$

Dieser Ausdruck enthält vier variable Größen  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $s_1$  und  $s_2$ . Die Unordnungsgrade  $s_1$  und  $s_2$  müssen sich, damit (8) erfüllt sein soll, so einstellen, daß die freie Energie jeder Phase für sich ein Minimum wird. Es gelten somit für jede Phase die Gleichgewichtsbedingungen (7).  $s_1$  und  $s_2$  sind deshalb bei Gleichgewicht eindeutig durch die Konzentration  $q_1$  bzw.  $q_2$  und die Temperatur festgelegt.

§ 3. *Spezialisierung der freien Energie für die Behandlung der Gleichgewichte binärer Legierungen.* Die Werte der freien Energie der Legierungen einer binären Reihe enthalten zwei unbestimmte Konstanten, über die wir in der für unsere Zwecke meist geeigneten Weise frei verfügen können. Dies geht vielleicht am einfachsten daraus hervor, daß wir die freie Energie eines Grammatoms einer beliebigen ein- oder zweiphasigen binären Legierung bei einer beliebigen Temperatur in der Form schreiben können

$$(9) \quad F = pF_A + qF_B + F'.$$

Hier bedeuten  $F_A$  und  $F_B$  die freien Energien je eines Grammatoms der reinen Komponenten  $A$  und  $B$  bei derselben Tempe-

ratur,  $p$  und  $q$  die Atombrüche, mit denen diese Komponenten in der Legierung eingehen. Die Summe  $pF_A + qF_B$  ist somit die freie Energie eines Gemenges der reinen Komponenten mit derselben Zusammensetzung wie die der Legierung.  $F'$  ist die Änderung der freien Energie bei der Bildung der Legierung aus ihren Bestandteilen ohne Änderung der Temperatur, und ist prinzipiell empirisch bestimmbar.  $F_A$  und  $F_B$  enthalten nun bekanntlich je eine unbestimmte additive Konstante wegen der Unbestimmtheit der im Ausdruck (2) für  $F$  eingehenden inneren Energie  $U$ . Da in der Gleichgewichtslehre nur die Variationen der freien Energie bei konstanter Temperatur von Bedeutung sind, können wir am allereinfachsten die willkürlich verfügbaren Größen  $F_A$  und  $F_B$  bei der betrachteten Temperatur beide gleich Null setzen. Es wird dann nach (9)  $F = F'$ . Oder mit anderen Worten, wir berechnen statt  $F$  selbst die Größe

$$(10) \quad F' = F - pF_A - qF_B,$$

wobei die  $F_A$  und  $F_B$  unbestimmt gelassen werden können. Man kann sich auch durch Einsetzen von den nach (9) gebildeten Ausdrücken für  $F$  in die Gleichgewichtsbedingungen (7) und (8) und mit Rücksicht darauf, daß  $p = 1 - q$  ist, davon überzeugen, daß diese Bedingungen für  $F$  und  $F'$  gleichzeitig erfüllt sein müssen. Die Zunahmen der freien Energie  $F'$  haben somit dieselbe allgemeine Brauchbarkeit als thermodynamische Potentiale wie die freien Energien  $F$  selbst, und sie haben vor anderen denkbaren Potentialfunktionen den Vorteil, für die beiden reinen Metalle Null zu sein.

Mit Rücksicht auf die Definition der Entropie kann die freie Energie (2) eines Grammatoms allgemein geschrieben werden

$$(11) \quad F = U_0 + \int_0^T C dT - T \left( S_0 + \int_0^T \frac{C}{T} dT \right),$$

wo  $U_0$  die Energie und  $S_0$  die Entropie beim absoluten Nullpunkt und  $C$  die Atomwärme der Legierung in dem betrachteten ein- oder zweiphasigen Zustand bezeichnen. Nach Umformung wird hieraus

$$(12) \quad F = U_0 - TS_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT.$$

Nach Abzug der freien Energie der in die Legierung eingehenden reinen Komponenten, was nach dem oben gesagten zulässig ist, erhalten wir die Differenz (10)



$$(13) \left\{ \begin{aligned} F' &= F - p F_A - q F_B \\ &= (U_0 - p U_{0A} - q U_{0B}) - T(S_0 - p S_{0A} - q S_{0B}) \\ &\quad - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C - p C_A - q C_B) dT, \end{aligned} \right.$$

wo die mit  $A$  und  $B$  bezeichneten Größen sich auf die reinen Komponenten beziehen.

Eine erste Vereinfachung dieser Größe erhalten wir, indem wir nach dem Nernstschen Wärmetheorem in der Fassung von Planck<sup>1)</sup> die Nullpunksentropie der reinen Metalle gleich Null setzen, d. h.

$$(14) \quad S_{0A} = S_{0B} = 0.$$

Weiter führen wir die vereinfachte Bezeichnungsweise

$$(15) \quad U_0' = U_0 - p U_{0A} - q U_{0B}$$

ein, wo somit  $U_0'$  die negative Wärmetönung ist, die mit der Bildung der Legierung aus ihren Komponenten beim absoluten Nullpunkt folgen würde.

Der so erhaltene Ausdruck für das thermodynamische Potential

$$(16) \quad F' = U_0' - T S_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C - p C_A - q C_B) dT$$

hat immer noch bei nicht zu hohem Druck allgemeine Gültigkeit für beliebige binäre feste Legierungen mit Komponenten gleicher Gitterstruktur.

Eine weitere wesentliche Vereinfachung, die aber gleichzeitig eine gewisse Beschränkung der Allgemeingültigkeit der Potentialfunktion bedeutet, wird erhalten, indem wir die Gültigkeit der Regel von Kopp-Neumann voraussetzen. Diese Regel besagt, daß die Atomwärme einer binären Legierung von ihrer Atomkonzentration linear abhängt, so daß

$$(17) \quad C = p C_A + q C_B$$

ist. Wäre diese Regel bei allen Temperaturen vollständig erfüllt, so würde das letzte Glied in (16) vollständig verschwinden. In Wirklichkeit sind, so weit wir jetzt wissen, die Abweichungen von der Regel immer klein, bald positiv, bald negativ. Wenn wir diese Abweichungen vernachlässigen, weichen wir also jedenfalls nicht systematisch von der Wirklichkeit ab, und die vereinfachte Potentialfunktion

$$(18) \quad F' = U_0' - T S_0$$

1) M. Planck, Thermodynamik 4. Aufl. 1913. S. 268.

bezieht sich auf einen durchaus typischen Fall. In Wirklichkeit kennen wir auch für die uns interessierenden Legierungen noch nicht die spezifische Wärme so genau, daß wir von der ausführlichen Potentialfunktion (16) Nutzen haben könnten.

§ 4. *Einführung der Nullpunktsentropie als Maß der Unordnung.* Das Zustandsdiagramm einer binären Legierung wird überwiegend [oder bei strenger Gültigkeit des vereinfachten Ausdruckes (18) für die freie Energie vollständig] durch die Abhängigkeit der Nullpunktsenergie  $U_0$  und der Nullpunktsentropie  $S_0$  von der Konzentration  $q$  und dem Unordnungsgrad  $s$  bestimmt. Wählt man speziell als Maß der Unordnung die Nullpunktsentropie  $S_0$  selbst oder eine ihr proportionale Größe, so kann schon aus der Form der  $U_0'(q, s)$ -Fläche auf die Form des Zustandsdiagrammes geschlossen werden. Es empfiehlt sich als geeignetes Maß des Unordnungsgrades die Größe

$$(19) \quad s = \frac{S_0}{R},$$

wo  $R$  die Gaskonstante bedeutet, einzuführen, die, wie wir aus den Formeln des nächsten Paragraphen sehen können, zwischen den Grenzen 0 und etwa 0,7 variieren kann. Nach der Einführung dieser Größe bekommt Gl. (18) die Form

$$(20) \quad F' = U_0' - RTs.$$

In dem  $F'$ - $q$ - $s$ -Diagramm unterscheidet sich darum die  $F'$ -Fläche einer beliebigen Temperatur  $T$  von der  $U_0'$ -Fläche nur um das in  $s$  lineare Glied  $RTs$ .

Daraus folgt, daß wenn die Verbindungslinie zwischen zwei Punkten auf der  $U_0'$ -Fläche mit den Koordinaten  $q_1 s_1$  und  $q_2 s_2$  diese Fläche in dem einen dieser Punkte oder in beiden tangiert, dasselbe auch für die Verbindungslinien zwischen den Punktpaaren mit denselben  $q$ - und  $s$ -Koordinaten an den Flächen für alle Temperaturen gilt. Da nun das Vorhandensein von solchen Tangenten an der Unterseite der  $F'$ -Flächen die Bedingung für zweiphasige Gleichgewichte ist, kann man also schon aus der Form der Fläche der Nullpunktsenergie  $U_0'(q, s)$  voraussagen, ob und in welchen Gebieten der Konzentration  $q$  und des Unordnungsgrades  $s$  zweiphasige Zustände überhaupt möglich sind.

In den anderen Gebieten, wo also nur einphasige Zustände möglich sind, lauten die Gleichgewichtsbedingungen (7) für eine Legierung mit gegebener Konzentration  $q$  und Temperatur  $T$  wegen (20), wenn  $s$  nicht gerade seinen tiefsten oder höchsten Grenzwert hat,

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial s} U_0'(q, s) - RT = 0.$$

Die Temperatur, bei der ein beliebiger Wert  $\bar{s}$  des Unordnungsgrades erreicht wird, berechnet sich somit aus

$$(22) \quad T = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial s} U_0' (q, s) \right]_{s=\bar{s}}.$$

Die Bestimmung des Zustandes der Legierungen bei verschiedenen Temperaturen, wenn die Nullpunktsenergie gegeben ist, ist somit unter Verwendung der Nullpunktsentropie als Variable besonders einfach.

§ 5. *Die Nullpunktsentropie von ungeordneten und geordneten Phasen.* Die vorausgehenden thermodynamischen Ausführungen haben gelehrt, daß die Gleichgewichte der Legierungen wesentlich von der Nullpunktsenergie  $U_0'$  und der Nullpunktsentropie  $S_0$  in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Atomanordnung bestimmt werden. Um weiter zu kommen, müssen wir diese Abhängigkeit an geeigneten Gittermodellen mit Hilfe von atomistischen Ansätzen näher studieren und nehmen zuerst die Diskussion der Nullpunktsentropie auf.

Wir wollen als typisches Beispiel eine Legierungsreihe von zwei Metallen  $A$  und  $B$  behandeln, in der nur die Verbindung  $AB$  auftreten kann. Die geordnete Verteilung  $AB$  können wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung von den bis jetzt untersuchten Fällen als zwei gleiche ineinander gestellte Teilgitter  $I$  und  $II$  beschreiben,  $I$  nur mit  $A$ -Atomen,  $II$  nur mit  $B$ -Atomen besetzt. Eine beliebige Legierung dieser Metalle bestehe aus  $p$  Grammatomen des Metalles  $A$  und  $q$  des Metalles  $B$ , wobei  $p + q = 1$ . Ihr Ordnungszustand sei dadurch gekennzeichnet, daß das Teilgitter  $I$   $p'$  Grammatome  $A$  und  $q'$  Grammatome  $B$  enthält, das Teilgitter  $II$   $p''$  Grammatome  $A$  und  $q''$  Grammatome  $B$ . Es ist dann:

$$(23) \quad p' + p'' = p; \quad q' + q'' = q \quad \text{und} \quad p' + q' = p'' + q'' = \frac{1}{2}.$$

Betreffs der Verteilung der  $A$ - und  $B$ -Atome innerhalb jedes Teilgitters machen wir die einfachste Voraussetzung, daß sie statistisch ungeordnet ist.

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit dieser Anordnung ist, wenn  $N$  die Zahl der Atome in einem Grammatom bezeichnet und wenn vorausgesetzt werden darf, daß nur die Anordnung der Atome auf die Gitterpunkte einen beträchtlichen Einfluß auf die thermodynamische Wahrscheinlichkeit hat:

$$(24) \quad Z = \frac{\frac{N}{2}!}{(p'N)!(q'N)!} \cdot \frac{\frac{N}{2}!}{(p''N)!(q''N)!}.$$

Die Nullpunksentropie ist nach der Formel von Boltzmann

$$(25) \quad S_0 = k \ln Z = \frac{R}{N} \ln Z.$$

Setzen wir (24) in (25) ein, und entwickeln wir in gewöhnlicher Weise nach der für große Zahlen  $i$  gültigen Formel von Stirling ( $\ln i! = i \ln i - i$ ), ergibt sich unter Berücksichtigung von (23) nach Vereinfachung:

$$(26) \quad S_0 = -R(p' \ln 2p' + q' \ln 2q' + p'' \ln 2p'' + q'' \ln 2q'').$$

Diesen allgemeinen Ausdruck spezialisieren wir erstens für den Fall vollständiger Unordnung, d. h.

$$(27) \quad p' = p'' = \frac{p}{2} \quad \text{und} \quad q' = q'' = \frac{q}{2}.$$

Wir erhalten dann das bekannte Mischungsglied der Entropie:

$$(28) \quad S_0 = -R[(1-q) \ln(1-q) + q \ln q],$$

dessen Aussehen natürlich unabhängig ist von den gemachten Annahmen über die Struktur der Verbindung  $A B$ .

Als zweite Spezialisierung nehmen wir die bestmögliche, mit unserem Modell des Ordnungszustandes verträgliche Ordnung. Diese ist, wenn z. B.  $p > q$  ist, gegeben durch:

$$(29) \quad p' = \frac{1}{2}; \quad q' = 0; \quad p'' = \frac{1}{2} - q; \quad q'' = q.$$

In (26) eingeführt, geben diese Bedingungen nach Umformung:

$$(30) \quad S_0 = -\frac{R}{2} [(1-2q) \ln(1-2q) + 2q \ln 2q].$$

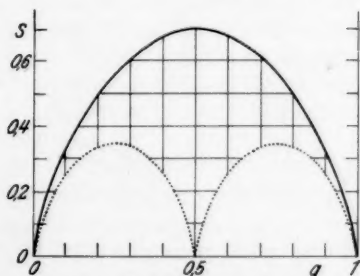


Fig. 1. Nullpunksentropie-Konzentrations-Diagramm

Die durch (28) und (30) gegebenen oberen und unteren Grenzkurven sind in der Fig. 1 in einem  $s$ - $q$ -Diagramm ( $s = \frac{S_0}{R}$ ) eingetragen worden. Die zwischenliegende Fläche schließt die mit unserem Modell verträglichen Wertepaare von  $q$  und  $s$  ein.

Ist in Wirklichkeit die gemachte Voraussetzung, daß im geordneten Zustand in den Teilmitteln, wo beide Atomarten vorkommen, diese statistisch verteilt sind, nicht genau erfüllt, so rückt die untere Grenzkurve noch etwas nach unten. Wir haben aber noch keine empirische Veranlassung zu Ansätzen dieser Art.

Die Ausdehnung der Behandlung auf andere Verbindungstypen, z. B. von der Zusammensetzung  $A_3B$ , kann prinzipiell in ähnlicher Weise erfolgen.

§ 6. *Die Konzentrationsabhängigkeit der Nullpunktsenergie der ungeordneten Phasen.* Um zunächst einen Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Nullpunktsenergie der Mischphasen mit statistisch ungeordneter Atomverteilung zu erhalten, machen wir hier wie in der früheren Arbeit den Ansatz, daß die Energie des Atomgitters durch die Anordnung der Atome beider Art auf die benachbarten Gitterpunkte bestimmt ist. Der Beitrag der Energie einer gewissen Anordnung von  $m$  A-Atomen und  $n$  B-Atomen zu der Gesamtenergie variiert dann, wenn die Konzentrationen  $p$  und  $q$  der beiden Atomarten variieren, proportional mit der Häufigkeit dieser Anordnung, d. h. bei vollständiger Unordnung proportional mit  $p^m q^n$ . Die Gesamtenergie kann deshalb geschrieben werden:

$$(31) \quad U_0 = \sum_{m,n} u_{mn} p^m q^n,$$

wo die  $u_{mn}$  konstante Größen sind, und die Summe über alle Anordnungen ausgedehnt wird, die einen merkbaren Beitrag zum Energieinhalt liefern können.

Es entsteht dann zunächst die Frage, welche Zahlen  $m$  und  $n$  in dieser Summe noch mitgenommen werden müssen, um einen hinreichend allgemeinen Ausdruck für  $U_0$  zu bekommen. Es können Gründe dafür gefunden werden, daß jedenfalls die Glieder mit  $m + n = 4$  zu berücksichtigen sind. Die Terme mit  $m + n$  gleich und kleiner als 3 geben nämlich noch kaum genügende Variationsmöglichkeiten, um die Theorie an die Erfahrung anpassen zu können, und weiter scheint es auch von theoretischen Gesichtspunkten aus wahrscheinlich, daß Gruppen von vier oder sechs Atomen auf die Energie einen besonderen Einfluß haben können. In vielen theoretischen Ansätzen aus der neueren Zeit wird nämlich angenommen, daß die Energie des Metallgitters durch die Kräfte zwischen den frei beweglichen Elektronen und den Atomionen wesentlich beeinflußt wird. Die freien Elektronen haben aber wahrscheinlich ihren bevorzugten Aufenthalt in den Zwischenräumen zwischen den Atomen. In den bei den Metallen sehr gewöhnlichen Kugelpackungsstrukturen sind nun die größten Zwischenräume die zwischen vier in Tetraeder und sechs in Oktaeder gestellten Atomen, und es ist somit zu erwarten, daß die Besetzungsart dieser Gruppen eine besonders große Bedeutung haben muß. Andererseits scheint es für eine prinzipielle Diskussion nicht notwendig, höhere Glieder als die mit

$m + n = 4$  mitzunehmen. Schon diese Glieder geben hierfür hinreichende Variationsmöglichkeiten betreffs der Konzentrationsabhängigkeit der Nullpunktsenergie. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf die Glieder mit  $m + n \leq 4$ .

Wegen der Beziehung  $p = 1 - q$  kann nun eine jede Summe dieser Art in der Form:

$$(32) \quad U_0 = c_0 + c_1 q + c_2 q^2 + c_3 q^3 + c_4 q^4$$

geschrieben werden und ist so von den fünf Konstanten  $c_0$  bis  $c_4$  voll bestimmt. Die Summe (31) muß also, bei der gemachten Beschränkung für  $m + n$ , fünf Glieder enthalten. Ein solche Summe kann nun als Funktion von  $p$  und  $q$  in verschiedener Weise geschrieben werden. Für unsere Zwecke schreiben wir am besten:

$$(33) \quad U_0 = U_{0A} p + U_{0B} q + R(a p^3 q + b p^2 q^2 + c p q^3),$$

wo  $R$  die Gaskonstante bezeichnet. Diese Summe wird, wie es sein muß, für  $q = 0$  gleich  $U_{0A}$  und für  $p = 0$  gleich  $U_{0B}$  und enthält neben diesen beiden Konstanten nur noch die drei Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  von der Dimension Grad.

Aus (33) erhalten wir die durch (15) definierte Größe  $U_0'$ , d.h. die theoretische negative Wärmetönung, die mit der Bildung der Mischphase aus ihren Komponenten am absoluten Nullpunkt folgen würde, und die in den vereinfachten Formeln (16) oder (18) für die freie Energie einging, zu

$$(34) \quad U_0' = R(a p^3 q + b p^2 q^2 + c p q^3).$$

Würden sich in Zukunft die Ausdrücke (33) und (34) als unzulänglich erweisen, können ähnliche homogene Ausdrücke fünften, sechsten oder höheren Grades mit vier, fünf oder mehr Konstanten gebildet werden.

§ 7. *Die Abhängigkeit der Nullpunktsenergie der Mischphasen von dem Unordnungsgrad und der Konzentration.* Die freie Energie am absoluten Nullpunkt  $F_0' = U_0'$  ist im  $F'$ - $q$ - $s$ -Diagramme durch eine Fläche gegeben, deren Projektion auf die  $q$ - $s$ -Ebene beispielsweise durch die Fig. 1 gegeben ist.

Die äußere Randkurve dieser Projektion entspricht vollständiger Unordnung. Sie ist schon in § 5 behandelt worden und folgt der Gl. (28). Sie ist natürlich von der Art der geordneten Struktur unabhängig. Für die Projektion dieses äußeren Randes der  $U_0'$ -Fläche auf die  $F$ - $q$ -Ebene war in § 6 die Gl. (34) abgeleitet worden. Sie entspricht einer stetig gekrümmten Kurve ohne Sprünge in den Ab-



leitungen. Für  $q = 0$  gibt die Gl. (28)  $\frac{ds}{dq} = \infty$  und die Gl. (34)  $\frac{dF'_0}{dq} = R a$  ( $a$  konstant). Aus diesen beiden Bedingungen folgt, daß

$$(35) \quad \left( \frac{dF'_0}{ds} \right)_{q \rightarrow 0} = 0$$

sein muß.

Die innere Randkurve der  $U'_0$ -Fläche, entsprechend der bestmöglichen Ordnung, ist von der Art des geordneten Zustandes abhängig. Ihre Projektion auf die  $s - q$ -Ebene hat bei der stöchiometrischen Konzentration  $q_s$ , wie die Gl. (30) und die Fig. 1 zeigen, jedenfalls in dem gewählten Beispiel einer geordneten Verteilung, eine Spitze. In der Projektion auf die  $F' - q$ -Ebene ist bei diesem Punkt eine Unstetigkeit der Ableitung  $dF'/dq$  zu erwarten. Die Änderung der Energie der vollständig geordneten Struktur, bestehend aus zwei ineinander gestellten Teilgittern, das eine aus  $A$ -Atomen, das andere aus  $B$ -Atomen bestehend, muß nämlich im allgemeinen Falle anders sein, wenn eine gewisse Zahl von  $A$ -Atomen durch  $B$ -Atome ersetzt werden, als wenn umgekehrt dieselbe Zahl von  $B$ -Atomen durch  $A$ -Atome ersetzt werden.  $dF/dq$  ist somit auf den beiden Seiten von  $q = q_s$  verschieden aber in beiden Fällen endlich zu erwarten. Die Ableitung  $(ds/dq)_{q \rightarrow q_s}$  ist dagegen, jedenfalls in dem in § 5 behandelten Beispiel einer geordneten Verteilung, unendlich, und es gilt deshalb analog zu Gl. (35)

$$\left( \frac{dF'_0}{ds} \right)_{q \rightarrow q_s} = 0.$$

Wenn  $q$  gegen Null geht, d. h. bei großer Verdünnung, muß der Unterschied zwischen geordneten und ungeordneten Verteilungen in bezug auf den Energieinhalt verschwinden, wenn unser allgemeiner Ansatz, daß die Energie durch die Anordnung der Atome auf die benachbarten Gitterpunkte gegeben sein soll, überhaupt gültig ist. Bei großer Verdünnung wird nämlich in beiden Fällen jedes  $B$ -Atom nur von  $A$ -Atomen umgeben.  $dF'/dq$  nimmt somit für  $q \rightarrow 0$  (oder  $q \rightarrow 1$ ) bei geordneter Atomverteilung dieselben konstanten Werte an wie bei ungeordneter. Da weiter nach Gl. (30)  $(ds/dq)_{q \rightarrow 0}$  auch bei der als Beispiel betrachteten geordneten Verteilung unendlich wird, gilt also hier die Beziehung (35).

Von dem Inneren der  $U'_0$ -Fläche wollen wir nur die allgemeine Voraussetzung machen, daß die Funktion  $F'(q, s)$  und ihre Ableitungen stetig sein sollen. Die Formen können sonst verschieden sein. Verschiedene Krümmungen nach oben oder unten, das Vorkommen von Inflexionen usw. bedingen verschiedene Formen der entsprechenden

Zustandsdiagramme. Wir wollen uns im folgenden betreffs einiger Möglichkeiten dieser Art kurz orientieren.

§ 8. *Übersicht der zu verschiedenen Krümmungen der Fläche der Nullpunktsenergie gehörenden Formen der Zustandsdiagramme.* Die vorangehenden Ausführungen geben uns die Möglichkeit, aus der Form der Nullpunktsenergie  $U_0'$  einer Mischkristallreihe als Funktion der Konzentration  $q$  und des Unordnungsgrades  $s$  auf die Form ihres Zustandsdiagrammes zu schließen. Wir wollen die Hauptzüge der verschiedenen dabei auftretenden Möglichkeiten mit Hilfe der Fig. 2a—d erläutern, indem wir wieder als Beispiel die Konkurrenz der ungeordneten Atomverteilung mit einer geordneten Verteilung der Form  $AB$  nehmen. Wir denken uns die isothermen Flächen der freien Energie  $F'$  in einem dreidimensionalen  $F'$ - $q$ - $s$ -Diagramme. Mit dem gewählten Beispiel sind die Grenzkurven der Projektion auf die  $q$ - $s$ -Ebene immer dieselben und durch die Fig. 1 gegeben. Um die Unterschiede der verschiedenen Fälle hervorzuheben, wählen wir in der Fig. 2 die Projektion auf die  $F'$ - $q$ -Ebene. Wie in der Fig. 1 wird die Grenzkurve der vollständigen Unordnung dick gezogen, die der bestmöglichen Ordnung punktiert. Wir wollen vier wesentlich verschiedene Fälle herausgreifen.

Fall 1: Ist die Grenzkurve vollständiger Unordnung schon bei  $T = 0$  nach unten gebogen, und liegen alle Zustände teilweiser Unordnung über dieser Grenzkurve, so gilt dasselbe auch für alle höheren Temperaturen. Die in der Figur strichpunktiert gezogenen Kurven gleicher  $s$ -Werte erleichtern den Überblick über die Veränderungen der Fläche mit der Temperatur. Die Kurven gleicher  $s$ -Werte verschieben sich nämlich mit steigender Temperatur parallel mit sich selbst nach unten und die Verschiebung ist wegen (20) proportional mit  $s$  und  $T$ . Die Gleichgewichtszustände sind hier überall die einphasigen Zustände vollständiger Unordnung und das Zustandsdiagramm ( $T$ - $q$ -Diagramm) enthält im Gebiet der festen Legierungen keine besonderen Kennlinien. Das System  $Au$   $Ag$  ist anscheinend ein Beispiel dieser Art. Doch kennen wir in Wirklichkeit nichts von den wahren Gleichgewichtszuständen unterhalb etwa  $T = 500^\circ$ , wo die Diffusion aufhört merkbar zu sein. Es ist wohl möglich, daß hier Gleichgewichte ganz anderer Art verdeckt sind, und daß die Fläche der Nullpunktsenergie gar nicht von der erwähnten Art ist.

Fall 2: Ist bei  $T = 0$  die Grenzkurve vollständiger Unordnung nach unten gebogen, liegen aber die geordneten Zustände noch weiter nach unten (Fig. 2b), so sind die geordneten Zustände stabil bei den tieferen, die ungeordneten bei den höheren Temperaturen. In

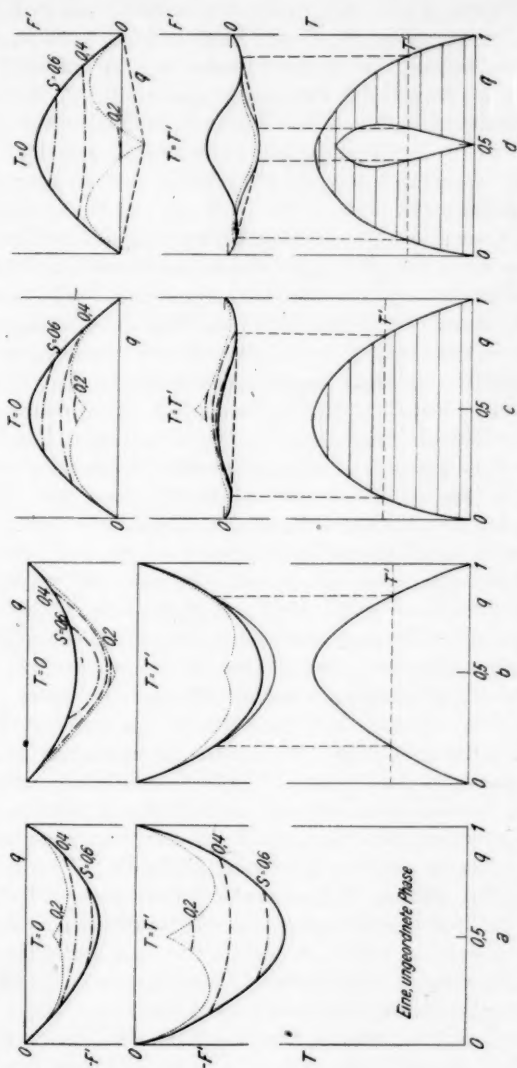


Fig. 2. Oben: Projektionen der Potentialflächen auf die  $F'$ - $q$ -Ebene. Unten: Zustandsdiagramme

dem Zustandsdiagramme tritt im einfachsten Falle eine Grenzkurve der vollständig ungeordneten Zustände hervor. Erscheinungen dieser Art, wenn auch mehr kompliziert, sind in mehreren Systemen wie

Au Cu, Pd Cu, Fe Al u. a. gefunden worden. Wir kommen im nächsten Paragraphen auf diese Komplikationen zurück.

Fall 3: Ist bei  $T = 0$  die Grenzkurve vollständiger Unordnung nach oben gekrümmt (Fig. 2c) und sind auch die  $F'$ -Werte der teilweise geordneten Zustände durchgehend positiv, ist der stabile Zustand bei  $T = 0$  ein Gemenge der beiden reinen Metalle. Bei etwas höheren Temperaturen hat die Grenzkurve vollständiger Unordnung eine Doppeltangente. Liegen die  $F'$ -Werte der teilweise geordneten Zustände über dieser Doppeltangente, so sind die stabilen Zustände der Legierung im Konzentrationsgebiete der Doppeltangente Gemenge zweier vollständig ungeordneter Mischphasen mit den Konzentrationen der Berührungspunkte dieser Tangente. Das Zustandsdiagramm enthält eine Grenzlinie zwischen zweiphasigen und einphasigen Zuständen vollständiger Unordnung. Es sind viele Beispiele dieser Art bekannt z. B. Cu Ag und Au Pt. Es ist die Absicht des Verfassers, in einer späteren Arbeit die möglichen Formen der Mischungslücken dieser Art mehr quantitativ und ausführlicher zu behandeln.

Fall 4: Ist bei  $T = 0$  der vollständig geordnete Zustand der stöchiometrischen Zusammensetzung  $AB$  der am tiefsten liegende Punkt der Nullpunktsenergiefläche, so tritt hier die Verbindung  $AB$  als singuläre, d. h. beiderseits von Mischungslücken umgebene Phase auf. Ist wie in der Fig. 2d die Kurve vollständiger Unordnung dazu nach oben gekrümmt, so erstrecken sich die Mischungslücken bis zu den reinen Metallen. Bei höheren Temperaturen haben die miteinander in Gleichgewicht stehenden Phasen die durch die Lagen der Berührungspunkte der Doppeltangenten gegebenen Konzentrationen. Die eine Phase ist vollständig ungeordnet, die andere teilweise geordnet. Die oberen Teile des Zustandsdiagrammes können bei etwas verschiedenen Formen der Nullpunktsenergiefläche verschieden ausgeformt werden. Der in der Fig. 2d gezeigte Fall scheint qualitativ den Verhältnissen bei Ag Pt zu entsprechen.

§ 9. *Die Zustandsdiagramme mit teilweise geordneten Mischphasen.* Ein näheres Eingehen auf die verschiedenen Formen der Zustandsdiagramme soll hier nur für die zum zweiten Falle des vorigen Paragraphen gehörenden Übergänge zwischen geordneten und ungeordneten Atomverteilungen gemacht werden. Wir beschränken uns also hier auf solche Fälle, in denen die Kurven gleichen Unordnungsgrades immer nach oben konkav sind, d. h. wir setzen  $\partial^2 F' / \partial q^2 > 0$  voraus. Die im vorigen Paragraphen benutzte  $F'$ - $q$ -Projektion hat dann weniger Interesse, und die Nullpunktsenergieflächen lassen sich zweckmäßiger durch  $q$ - $s$ -Projektionen beschreiben, in denen die Kurven gleicher Neigungen  $\partial F'_0 / \partial s$  ein-

gezeichnet werden. Die Konstruktion des  $T$ - $q$ -Diagrammes geschieht dann sehr einfach mit Hilfe der Beziehung (22), nach der mit jedem Wert von  $\partial F'_0/\partial s$  eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur verbunden ist. In den Figg. 3a—d ist die Einheit von  $\partial F'_0/\partial s$  so gewählt, daß die Temperaturen des Zustandsdiagrammes durch

$$(36) \quad T = 100 \left[ \frac{\partial F'_0}{\partial s} \right]$$

gegeben sind.

Für  $s = 0$  ist an der Nullpunktsfläche  $\partial F'_0/\partial s$  nach § 7 gleich Null. Nimmt mit zunehmenden  $s$ -Werten  $\partial F'_0/\partial s$  stetig zu, so bekommt das Zustandsdiagramm, wie schon in der Fig. 2b gezeigt wurde, ein Gebiet teilweiser Ordnung, das sich bei den tiefsten Temperaturen theoretisch bis zu den reinen Komponenten erstrecken sollte, was jedoch in Wirklichkeit wegen mangelnder Diffusion nie erreicht werden kann. Die Figg. 3a und 3b beleuchten nun die Einwirkung von negativen  $\partial F'_0/\partial s$ -Werten bei kleinen Werten von  $s$ . Diese  $s$ -Werte scheiden dann aus den Zustandsdiagrammen aus, was mit Hilfe der Fig. 4a leicht verständlich wird. Die Figur zeigt die freie Energie als Funktion von  $s$  für die Legierung mit  $q = 0,5$  im Falle der Fig. 3b bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven für die höheren Temperaturen werden einfach nach (20) aus der für  $T = 0$  durch Abzug mit  $T \cdot s$  proportionaler Größen erhalten. Die durch die am tiefsten liegenden Punkte der Kurven bestimmten Gleichgewichtszustände verschieben sich mit steigender Temperatur von etwa  $s = 0,4$  auf den Höchstwert  $s = 0,69$  entsprechend vollständiger Unordnung.

Kompliziertere Verhältnisse treten auf, wenn die Nullpunktsenergieflächen, wie in den Figg. 3c und d, mit Inflexionen, d. h. Maxima von  $\partial F'_0/\partial s$ , bei höheren  $s$ -Werten versehen sind. Die  $F'$ - $s$ -Kurven nehmen dann die Formen an, die mit der 50%igen Legierung aus Fig. 3c als Beispiel in den Figg. 4b und c gezeigt werden. Wie in meiner früheren Arbeit ausgeführt wurde, lassen sich hier zwei konkurrierende Typen von Gleichgewichten denken, die stabilen und die metastabilen.

Die stabilen Gleichgewichte werden durch die Fig. 4b und die linken Teile des symmetrischen Zustandsdiagrammes der Figg. 3c und d beleuchtet. Diese stabilen Gleichgewichte entsprechen in der Fig. 4b den tiefsten Punkten der  $F'$ - $s$ -Kurven. Bei der Temperatur, wo die vom Endpunkt der  $F'$ - $s$ -Kurve aus gezogene Tangente horizontal liegt, sollten eine teilweise geordnete und eine vollständig ungeordnete Phase miteinander in Gleichgewicht sein können. Die Tangierungspunkte sind in den  $q$ - $s$ -Projektionen durch die strich-

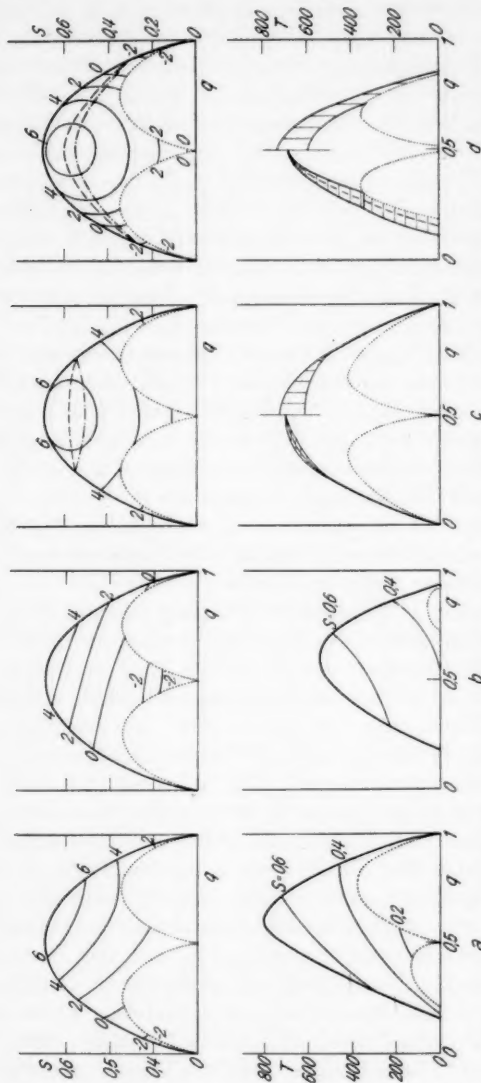


Fig. 3. Oben: Projektionen der Potentialflächen für  $T = 0$  auf die  $s$ - $q$ -Ebene. Unten: Zustandsdiagramme

punktierte Linie vermerkt, und die entsprechenden Temperaturen in den Zustandsdiagrammen durch die gestrichelten Kurven angegeben. Der zweiphasige Übergang geschieht aber, wie aus der Gleich-



gewichtslehre schon wohl bekannt ist, nur bei dem Höchstpunkt der Kurve, in unserem Falle bei 50%, ohne Konzentrationsvariationen. Sonst tritt ein Zweiphasengebiet endlicher Breite auf. Um die Grenzlinien dieses Zweiphasengebietes quantitativ festlegen zu können, müßte man auch die Größe der hier unbestimmt gelassenen Krümmung der Energiefläche in der  $q$ -Richtung kennen.

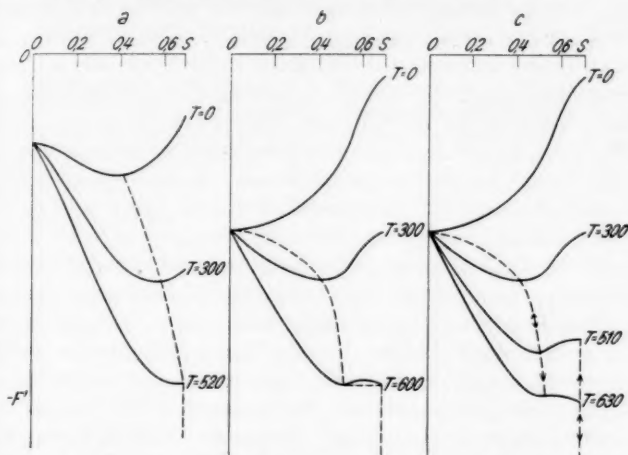


Fig. 4. Isotherme Potentialkurven für  $q = 0,5$  a) im Falle der Fig. 3b, b) und c) im Falle der Fig. 3c

Die metastabilen Gleichgewichte werden durch Fig. 4c und die rechten Teile der Zustandsdiagramme in den Figg. 3c und d beschrieben. Es wird hier vorausgesetzt, daß die Mischphase bei steigender Temperatur metastabil in einem Zustand teilweiser Ordnung verbleibt, bis  $\partial F'/\partial s$  im Inflexionspunkt gleich Null wird. Die Inflexionspunkte sind in der  $s$ - $q$ -Projektion durch eine gestrichelte Linie vermerkt worden. Hierzu gehört die gemäß (36) konstruierte obere Grenzkurve im Zustandsdiagramm. Bei abnehmender Temperatur verbleibt die vollständig ungeordnete Phase in metastabilem Gleichgewicht, bis  $\partial F'/\partial s$  am Rand der Energiefläche gleich Null wird. Hierzu gehört die gemäß (36) konstruierte untere Grenzkurve. Das zwischen beiden Kurven liegende Temperaturgebiet ist das der Hysterese. Es muß, um in der Literatur auftretende Mißverständnisse<sup>1)</sup> zu berichtigen, betont werden, daß die Übergänge aus metastabilen in stabile Gleichgewichtszustände an den Grenzen des Hysteresegebiets natürlich irreversible Prozesse

1) U. Dehlinger, Ztschr. phys. Chem. (B) 26, Fußnote S. 349. 1934.

sind, und daß wir mit der Behandlung der metastabilen Zustände über die Grenzen der klassischen, nur den reversiblen Vorgängen zugewandten Gleichgewichtslehre getreten sind. Dies scheint aber wegen der Reproduzierbarkeit und praktischen Bedeutung der Hystereseerscheinungen geboten.

§ 10. *Schlußwort.* Eine allgemein gehaltene theoretische Untersuchung, wie die vorliegende, kann natürlich nur die verschiedenen Elemente der Zustandsdiagramme behandeln. Die wirklichen Zustandsdiagramme setzen sich oft in komplizierter Weise aus mehreren Elementen zusammen. So kommen in demselben Legierungssystem oft geordnete Verteilungen verschiedener Zusammensetzung vor, und es gibt auch Fälle, wo bei derselben Zusammensetzung der Legierung verschiedene Ordnungsarten vorkommen können, die sich energetisch nur wenig unterscheiden. Ein interessantes Beispiel dieser Art gibt eine neue Untersuchung des Systems CuAu von Johansson und Linde<sup>1)</sup>. Weiter können die Übergänge zwischen geordneten und ungeordneten Phasen, die wir behandelt haben, von Schmelzvorgängen und Strukturumwandlungen anderer Art überlagert sein.

Die praktische Bedeutung unserer Theorie, ebenso wie die der Lehre der Gleichgewichte der Legierungen überhaupt, ist weiter auf die in den Zustandsdiagrammen bei höheren Temperaturen vorkommenden Elemente beschränkt. Unter etwa 500° K können die Gleichgewichte wegen Diffusionsschwierigkeiten im allgemeinen nicht erreicht werden. Aus diesem Grund sind gewisse zu den tieferen Temperaturen gehörende Elemente hier nicht näher analysiert worden.

Trotz dieser Komplikationen und Beschränkungen scheint es aber, wie besonders auch noch nicht abgeschlossene experimentelle Arbeiten im hiesigen Institute zeigen, gute Möglichkeiten zu geben, die Theorie an der Erfahrung zu prüfen und für das Verständnis empirischer Einzelheiten nutzbar zu machen.

1) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Erscheint in diesen Annalen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1935.

(Eingegangen 20. September 1935)

**Über erzwungene Schwingungen  
einer kreisförmigen Platte mit freiem Rand<sup>1)</sup>**

**Von Rudolf Schünemann**

(Mit 22 Figuren)

Gliederung: I. Einleitung: 1. Problemstellung; 2. Bisher erschienene Arbeiten. — II. Die Meßapparatur: 1. Prinzip der Meßmethode; 2. Aufbau der Apparatur. — III. Meßergebnisse. — Zusammenfassung.

**I. Einleitung**

**1. Problemstellung**

Die Wirkungsweise akustischer Instrumente beruht darauf, daß durch irgendwelche Erregungen, seien es elektrische, magnetische oder mechanische, elastische Körper in Schwingungen versetzt werden. Es hat nun physikalisches und technisches Interesse festzustellen, welche Schwingungsformen der elastischen Körper durch die verschiedenen Arten der Erregung besonders bei erzwungenen Schwingungen hervorgerufen werden können. Die theoretische Behandlung dieses Problems gelingt im allgemeinen nur bei den freien Eigenschwingungen verhältnismäßig einfacher Körper. Bei komplizierteren Untersuchungsobjekten und bei erzwungenen Schwingungen ist die Bestimmung der Schwingungsformen meist nur experimentell möglich, wie dies beispielsweise durch die Untersuchungen der Körperschwingungen von Geigen durch H. Backhaus<sup>2)</sup> geschehen ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß durch die Form der Geige, den Druck der Saiten, die Struktur des Holzes und die Einspannung des Geigenkörpers außerordentlich komplizierte Schwingungsformen bedingt sind.

Bei dem Fehlen von theoretischen Ergebnissen auf diesem Gebiet gelingt es nicht, für die Entstehung solcher Schwingungsformen in so komplizierten Fällen Gesetzmäßigkeiten festzustellen. Es schien daher erwünscht, über die erzwungenen Schwingungen einfach geformter Körper bei punktförmiger Erregung experimentelles Material zu sammeln, dessen Ergebnisse als Wegweiser in die verwirrende Fülle von Möglichkeiten, wie sie bei den komplizierten

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Greifswald.

2) H. Backhaus, Ztschr. f. techn. Phys. 9. S. 491. 1928; Ztschr. f. Phys. 62. S. 143. 1930; 72. S. 218. 1931.

Formen technischer und musikalischer Apparate und Instrumente auftreten, dienen können.

Hierzu sollten die Schwingungen einer kreisförmigen, in ihrem Mittelpunkt festgehaltenen, am Rande freien Platte aus isotropem Material (Aluminium), die in einem Punkt sinusförmig erregt wird, untersucht werden.

Es ist zu beachten, daß, streng genommen, die Plattenschwingungen aus Biegungs- und Dehnungsschwingungen bestehen, die miteinander gekoppelt sind. Die zu untersuchenden Schwingungen der einzelnen Plattenpunkte entstehen durch Zusammenwirken beider Arten. Bei ebenen Platten ist jedoch nur die Transversalbewegung wichtig, von der Tangentialbewegung kann man ganz absehen.

## 2. Bisher erschienene Arbeiten über Plattenschwingungen

Die elastischen Querschwingungen freier Platten wurden zuerst von Chladni<sup>1)</sup> untersucht. Er bestimmte die Klangfiguren, die bei Eigenschwingungen quadratischer, kreisförmiger und elliptischer Platten auftreten. Eine mathematische Behandlung der freien Schwingungen kreisförmiger freier Platten unter Vernachlässigung von Dehnungsschwingungen wurde von Kirchhoff<sup>2)</sup> durchgeführt. Hiernach unternahm es Strehlke<sup>3)</sup>, die Radian der bei den einzelnen Klangfiguren auftretenden Knotenkreise experimentell zu bestimmen. Seine Resultate ergaben eine gute Übereinstimmung mit der Theorie, zeigen also, daß die den Kirchhoffschen Rechnungen zugrundeliegende Vernachlässigung der Dehnungsschwingungen weitgehend zulässig ist. Mit erzwungenen Schwingungen von Platten hat sich zuerst Savart<sup>4)</sup> beschäftigt. Die von ihm mitgeteilten Ergebnisse wurden später von Elsas<sup>5)</sup> bestätigt und erweitert. Es zeigte sich u. a., daß der Typus der erzwungenen Schwingung eines gegebenen Körpers eine kontinuierliche Funktion der Periode der äußeren Einwirkung ist.

Kreisförmige, am Rande eingespannte Platten hat F. A. Schulze<sup>6)</sup> untersucht. Hierbei wurden die Platten mit Galtonpfeifen angeblasen, die Erregung war über die Platte gleichmäßig verteilt. Diese letzten Ergebnisse regten Debye<sup>7)</sup> an, zu versuchen, ob für die gleiche Anordnung sich eine theoretische Bestimmung der Klangfiguren durch-

1) E. F. F. Chladni, *Die Akustik*. Leipzig 1802.

2) G. Kirchhoff, *Pogg. Ann.* **81**. S. 258. 1850.

3) F. Strehlke, *Pogg. Ann.* **95**. S. 577. 1855.

4) F. Savart, *Ann. de chim. et de phys.* (2) **32**. S. 384. 1826.

5) A. Elsas, *Ann. de Phys. (N. F.)* **19**. S. 474. 1883.

6) F. A. Schulze, *Ann. de Phys.* [4] **24**. S. 785. 1907.

7) P. Debye, *Ann. de Phys.* [4] **25**. S. 819. 1908.

führen läßt. Er konnte zeigen, daß, unter Annahme einer Erregungskraft, die gleichmäßig über die ganze Platte verteilt ist, die Berechnung der erzwungenen Schwingungen so vorgenommen werden kann, daß die betreffenden Figuren durch Überlagerung der verschiedenen freien Eigenschwingungen entstehen, wobei eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Schulze schon erreicht werden kann, wenn nur zwei benachbarte Eigenschwingungen berücksichtigt werden. Liegt die Frequenz der erzwungenen Schwingung in unmittelbarer Nähe der einen dieser Eigenschwingungen, so überwiegt natürlich der Einfluß dieser Eigenschwingung.

Die Eigenschwingungen gleichförmiger Kreisplatten mit Bohrung sind von M. König<sup>1)</sup> theoretisch untersucht worden, um die Schwingungsformen von Turbinenrädern zu bestimmen.

Die Klangfiguren der Resonanzfrequenzen quadratischer und kreisförmiger Platten bei punktförmiger Erregung wurden von Colwell<sup>2)</sup> untersucht. Als Erregungssystem benutzte er ein Telephon, das von einem Röhrengenerator gespeist wurde. An der Membran dieses Telephons war eine dünne Nadel befestigt, deren Spitze die untere Seite der zu untersuchenden Platten berührte, durch diese Nadel wurden also die Schwingungen der Telephonmembran auf die Platten übertragen. Zur Kennzeichnung der Knotenlinien wurde Sand benutzt. Ein auch für die vorliegende Arbeit wichtiges Ergebnis bringt eine theoretische Abhandlung von Southwell<sup>3)</sup>. Darin wird der Nachweis erbracht, daß die Eigenfrequenzen einer in der Mitte eingespannten, am Rande freien Platte übereinstimmen mit den Eigenfrequenzen einer vollkommen freien Platte, sofern nur Klangfiguren mit mehr als einem Knotendurchmesser vorliegen und das Verhältnis des Radius des Einspannkreises zum Plattenradius klein ist. Dieses Ergebnis ermöglicht es, in der vorliegenden Arbeit eine für die vollkommen freie Platte geltende Formel zur Berechnung der Eigenfrequenzen heranzuziehen, deren numerische Auswertung sehr einfach ist.

Zum Schluß seien noch zwei Arbeiten von Tammann und seinen Mitarbeitern<sup>4)</sup> erwähnt. Die Verfasser dieser Arbeiten unter-

1) M. König, Diss. E. T. H. Zürich, Luzern 1927.

2) R. C. Colwell, Journ. Frankl. Inst. **213**. S. 1, 373. 1932; Phil. Mag. **12**. S. 320. 1931.

3) R. V. Southwell, Proceedings of the Royal Society, London (A) **101**. S. 133. 1922.

4) G. Tammann u. E. Schröder, Ztschr. f. Metallkde **16**. S. 201. 1924; G. Tammann u. W. Riedelsberger, Ztschr. f. Metallkde **18**. S. 105, 149. 1926.

suchten den Einfluß der Anisotropie des benutzten Plattenmaterials auf die Form der Klangfiguren. Es wurden kreisförmige, in der Mitte eingespannte, am Rande freie Platten aus verschiedenem Material benutzt. Die Erregung erfolgte am Rande durch den Strich eines Geigenbogens, die Klangfiguren wurden durch aufgestreuten Sand gekennzeichnet.

Bei der Untersuchung der Klangfiguren auf Aluminiumplatten, die für die vorliegende Arbeit besonders interessiert, ergab sich, daß die elastische Anisotropie bei Aluminium im Gegensatz zu der anderer Metalle nur sehr gering ist.

Bei den erwähnten Arbeiten handelt es sich meist nur um Untersuchungen der freien Eigenschwingungen bzw. der Resonanzschwingungen von Platten. Eine weitergehende Erkenntnis der erzwungenen Körperschwingungen, also der Schwingungsform der schwingenden Platten kann aus den erzielten Ergebnissen nicht gewonnen werden, da hierfür die Untersuchung der Phasen und Amplituden der einzelnen schwingenden Plattenpunkte notwendig ist. Eine solche Untersuchung gestatten die verwendeten Meßmethoden nicht. Ergebnisse solcher Art zu bringen, soll der Zweck der vorliegenden Arbeit sein.

## II. Die Meßapparatur

### 1. Prinzip der Meßmethode

Zur Untersuchung der erzwungenen Schwingungen eines beliebigen Punktes der Platte wurden die zuerst von Backhaus<sup>1)</sup> hierzu benutzten Abtastkondensatoren in der von Riegger<sup>2)</sup> angegebenen Hochfrequenzschaltung verwendet. Die Bewegung der untersuchten Plattenstelle wurde dadurch in Form eines Wechselstroms nach Amplitude und Phase abgebildet. Wenn dann die Wechselspannungen bei verschiedenen Punkteinstellungen über der Platte durch einen Wechselstromkompensator nach Größe und Phase gemessen werden, ergibt sich ein Abbild der Änderungen der Phasen und Amplituden der schwingenden Platte von Punkt zu Punkt. Von der Kompensationsspannung wird verlangt, daß ihre Frequenz mit der Frequenz der schwingenden Platte übereinstimmt und daß ihre Phase unabhängig von der Frequenz und der Amplitude meßbar variiert werden kann. Diese Voraussetzungen können mit Hilfe eines Tonfrequenzgenerators, dessen Prinzip von Grösser<sup>3)</sup>

1) H. Backhaus, Ztschr. f. techn. Phys. 9. S. 493. 1928.

2) H. Riegger, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 3. S. 85. 1923/24. H. 2.

3) W. Grösser, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 8. S. 14. 1929. H. 2.



angegeben worden ist, erfüllt werden. Der Generator liefert zwei sinusförmige Tonfrequenzen  $f_1$  und  $f_2$  gleicher variabler Frequenz. Die Phase und Amplitude der Tonfrequenz  $f_1$  werden konstant gehalten, die von  $f_2$  können unabhängig von der Frequenz variiert werden.  $f_2$  dient zur Kompensation der Wechselspannungen der Abtastapparatur. Die Tonfrequenz  $f_1$  wird zur Speisung eines die Platte erregenden Lautsprechersystems verwendet. Die Frequenz der Kompensationsspannung und der zu kompensierenden Spannung der Abtastapparatur stimmen dann zwangsläufig überein. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Phase an der Erregungsstelle als  $0^\circ$  festgelegt und die Phasen aller anderen Punkte auf sie bezogen.

## 2. Aufbau der Apparatur

### Prinzip des Tonfrequenzgenerators mit einstellbarer Phase

Die von den Hochfrequenzoszillatoren  $A$  und  $C$  erzeugten und durch  $D$  und  $E$  verstärkten Wechselspannungen mit den Frequenzen  $n_1$  und  $n_2$  werden durch die Transformatoren  $a, b, c, d$  in

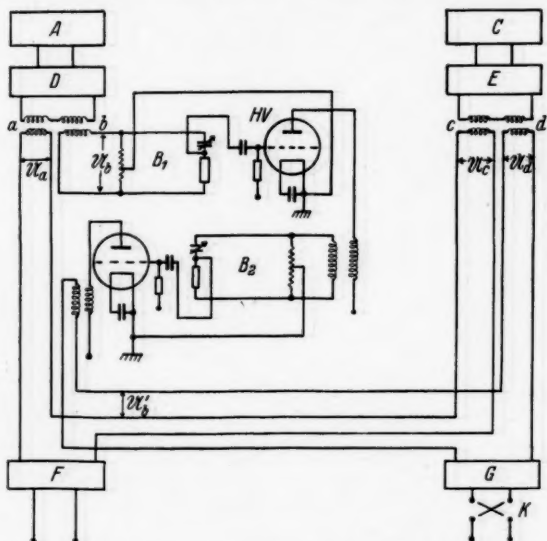


Fig. 1.  $A, C$  = Hochfrequenzoszillatoren;  $D, E$  = Hochfrequenzverstärker;  $B_1, B_2$  = Phasenbrückenschaltungen;  $F, G$  = Gleichrichter;  $K$  = Kommutator.

4 Wechselspannungen  $U_a, U_b, U_c, U_d$  aufgeteilt. Die Frequenz  $n_1$  von  $U_a$  und  $U_b$  wird konstant gehalten, während die Frequenz  $n_2$  von  $U_c$  und  $U_d$  variiert werden kann. Die Spannungen  $U_a$  und  $U_c$

mit den Frequenzen  $n_1$  und  $n_2$  werden einander überlagert, so daß am Gitter des Gleichrichters  $F$  niederfrequente Schwebungen entstehen. Man erhält unter der Voraussetzung, daß  $|U_c| \ll |U_a|$  ist, hinter dem Gleichrichter eine sinusförmige Spannung mit der Frequenz  $n = n_1 - n_2$ , die im Tonfrequenzbereich liegt, wenn  $n_1$  und  $n_2$  geeignet gewählt werden. Maßgebend für die Amplitude dieser Spannung ist die Größe von  $U_c$ . Die ganze Anordnung hat den Vorteil, daß man durch geringe Änderungen der Frequenz  $n_2$  Tonfrequenzen über einen weiten Bereich erhält. Die konstante hochfrequente Spannung  $U_b$  mit der Frequenz  $n_1$  wird einer aus zwei gleichen Widerständen einerseits, einem Drehkondensator und einem Widerstand andererseits gebildeten Brückenschaltung  $B_1$  zugeführt, in der die Phase der Spannung am Gitter des Rohres  $HV$  um beliebige Winkel theoretisch bis zu  $180^\circ$ , praktisch bis zu  $120^\circ$  gegen die Phase der Spannung  $U_b$  am Transformator  $b$  geändert werden kann. Die zweite Brückenschaltung  $B_2$  ermöglicht eine Drehung um weitere  $120^\circ$ . Hinter den Brückenschaltungen wird die hochfrequente Spannung, die jetzt mit  $U_b'$  bezeichnet sei, der Hochfrequenzspannung  $U_a$  mit der variablen Frequenz  $n_2$  überlagert. Es ergibt sich hier hinter dem Gleichrichter  $G$  eine sinusförmige Spannung mit der Tonfrequenz  $n = n_1 - n_2$ . Die Phase dieser Tonfrequenz ist aber um den Winkel  $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  gegen die Phase der Tonfrequenz hinter  $F$  verschoben. Der Phasenwinkel  $\varphi_2$  der Spannung  $U_a$  ist fest, während  $\varphi_1$  durch die Brückenschaltungen von  $B_1$  und  $B_2$  variiert werden kann. Mit Hilfe dieser Brückenschaltungen und des Kommutators  $K$  hinter  $G$ , mit dem die Phase der Tonfrequenz um einen konstanten Wert von  $180^\circ$  geändert werden kann, ist es möglich, jeden beliebigen Phasenwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $360^\circ$  zwischen den beiden Tonfrequenzen einzustellen. Zur Änderung der Amplitude der Tonfrequenzen kann eine einfache Spannungsteilerschaltung verwendet werden. Die Phasendrehung der hochfrequenten Spannung  $U_b$  mit Hilfe der Brückenschaltungen  $B_1$  und  $B_2$  beruht auf dem Prinzip des Hohageschen Brückenkreises<sup>1)</sup>.

#### Die Quarzsteuerung

Da im vorliegenden Fall eine variable Phaseneinstellung der Hochfrequenz  $n_1$  verlangt wird, ist eine Quarzsteuerung dieser Spannung notwendig, da nur bei absolut konstantem  $n_1$  die Phaseneinstellung durch die Brückenschaltungen reproduzierbar geeicht werden kann. Die Rückkopplung des Hochfrequenzoszillators  $A$

1) K. Hohage, Helios 25. S. 193. 1919; E. Döring, Patentanmeldung Siemens & Halske, S 91389, 8A, 21E, Gruppe 7.

kann mit Hilfe eines Drehkondensators so eingestellt werden, daß der Oszillator nur bei der Resonanzfrequenz des Quarzes schwingt. Die Abstimmung auf die Eigenwellenlänge des Quarzes geschieht mit Hilfe eines weiteren Drehkondensators im Schwingungskreis selbst.

#### *Frequenzvariationen des Hochfrequenzoszillators C*

Die Frequenz des Oszillators  $C$  wird durch einen Drehkondensator  $C_1$  variiert. Da die Eigenfrequenz der Schwingungskreise durch geringe Schwankungen der Batteriespannungen, Änderungen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflußt wird, würden sich zu verschiedenen Zeiten bei gleicher Einstellung von  $C_1$  verschiedene Frequenzen ergeben, d. h. eine einmalige Eichung der Tonfrequenz in Abhängigkeit von der Einstellung des Drehkondensators wäre nicht möglich. Nun gestattet aber ein zu  $C_1$  parallel geschalteter Drehkondensator  $C_2$  bei einer bestimmten Stellung von  $C_1$  einen bestimmten Frequenzwert der Tonfrequenz einzustellen, der durch eine Stimmgabel kontrolliert werden kann. Geschieht dies vor jeder Messung, so behält eine einmalige Eichung des Drehkondensators  $C_1$ , bei der ebenfalls dieser Frequenzwert zugrunde gelegt wurde, ihre Gültigkeit. Es sei noch bemerkt, daß die Amplitudenänderungen der Tonfrequenzen bei einer Phasenvariation mit Hilfe der Brückenschaltungen 2% des Wertes der Gesamtspannungsamplitude bei der für die vorliegende Arbeit gebauten Apparaturs nicht überschritten.

#### *Eichung der Phaseneinstellung*

Zur Eichung der Phasendifferenz zwischen den beiden Tonfrequenzspannungen in Abhängigkeit von der Einstellung der Drehkondensatoren in den beiden Brückenschaltungen  $B_1$  und  $B_2$  wurde eine Spannungsmeßmethode benutzt. Die Amplituden der Tonfrequenzspannungen seien mit  $a_1$  und  $a_2$ , die Phasendifferenz zwischen beiden mit  $\varphi$  bezeichnet. Wenn  $|a_1| = |a_2|$  ist, was leicht durch einen Spannungsteiler erreicht werden kann, so ergibt sich bei der Superposition von  $a_1$  und  $a_2$  an einem Ohmschen Widerstand  $R$  die Spannung  $e$  und die Beziehung:  $\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{|e|}{2|a_1|}$ , wie man aus dem Spannungsdiagramm Fig. 2 erkennt.

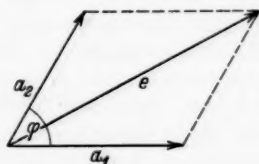


Fig. 2

#### *Die Abtastapparatur*

Die Wirkungsweise der Abtastapparatur ergibt sich aus der Fig. 3. Der Hochfrequenzschwingungskreis  $A$  erregt den Zwischen-

kreis *B*. Da der Ausschlag des im Anodenkreis der Gleichrichter-  
röhre *Gl* liegenden Instrumentes *I* abhängig von der Stromamplitude  
in *B* ist, kann mit Hilfe des Drehkondensators  $C_1$  und des Instru-  
mentes *I* die Eigenfrequenz von *B* auf eine Frequenz abgestimmt  
werden, die der steilsten Stelle der Resonanzkurve entspricht, bei  
der also der Stromwert  $J_1$  in *B* etwa  $\frac{2}{3}$  des Resonanzstromwertes  $J_0$   
beträgt. Die Belegungen des Kondensators  $C_2$  waren hier die  
schwingende Platte und eine Metallscheibe *S*, die über die ganze

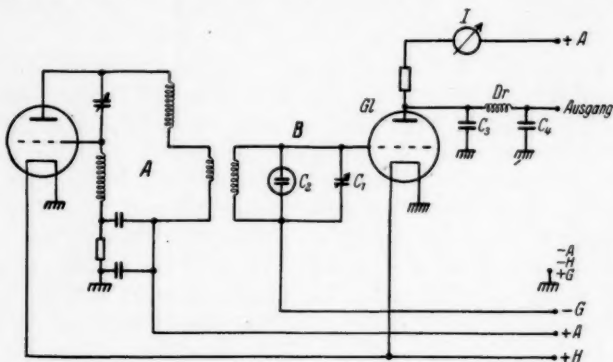


Fig. 3

Platte verschoben werden konnte. Der Abstand der Belegungen  
war mit einer Mikrometerschraube einstellbar.  $C_2$  sei in Zukunft  
als Tastkondensator bezeichnet. Die Blockkondensatoren  $C_3$  und  $C_4$   
und die Drossel *Dr* am Ausgang sollen verhindern, daß eventuell  
Hochfrequenzspannungen auf einen an dieses Gerät angeschlossenen  
Verstärker wirken können.

#### Der Schutzring des Tastkondensators

Kleinere Belegungen *S* des Tastkondensators  $C_2$  als die benutzte  
von  $0,2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  Fläche können nicht verwendet werden, da sonst  
die Empfindlichkeit der gesamten Anordnung zu gering ist. Die  
Plattenschwingungen werden daher nicht punktförmig, wie es er-  
wünscht wäre, abgetastet. Hinzu kommt noch, daß, wenn keine  
besonderen Abhilfemaßnahmen getroffen werden, auch nicht direkt  
unter der Belegung *S* schwingende Plattenpunkte durch Rand-  
wirkung auf *S* die Messung beeinflussen. Um solche Randwirkungen  
auszuschließen, wurde *S* mit einem Schutzring umgeben.

*R* ist mit der Platte elektrisch, mit der nicht schwingenden  
Belegung *S* mechanisch verbunden; die Kapazität zwischen *R* und *S*

ist also konstant und hat keinen Einfluß auf die Veränderung des Stromes im Zwischenkreis *B* der Abtastapparatur. Bei einem Luftspalt von 0,2 mm zwischen *R* und *S* und einem Abstand von 0,5 mm

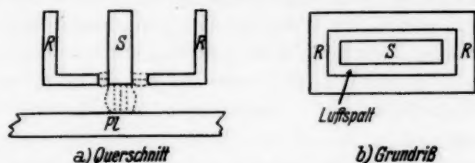


Fig. 4. *R* = Schutzring; *S* = verschiebbare Belegung; *Pl* = Platte

zwischen der Platte *Pl* und *S* werden die Randwirkungen der nicht unter *S* schwingenden Plattenpunkte hinreichend beseitigt, wie das Kraftlinienbild der Fig. 4 andeutet.

#### Einstellung des Abstandes der Tastkondensatorbelegungen

Es ist erforderlich, daß nach einer Verschiebung der Tastkondensatorbelegung *S* immer wieder der gleiche Abstand zwischen der Platte und *S* eingestellt wird, da ja die Änderung der Schwingungsamplitude der Platte von Punkt zu Punkt untersucht werden soll und die Größe der durch die Plattenschwingungen gesteuerten Wechselspannung der Abtastapparatur von der Größe des Abstandes abhängig ist. Zu diesem Zweck wurde in Reihe mit dem Instrument *I* der Abtastapparatur (vgl. Fig. 3), das zur Einstellung des Arbeitspunktes auf der Resonanzkurve dient, ein hochempfindliches, kompensiertes Galvanometer geschaltet. Geringe Änderungen der Kapazität des Tastkondensators ergeben größere Ausschlagsänderungen auf diesem Instrument. Auf diese Weise kann der Abstand der Tastkondensatorbelegungen mit größerer Genauigkeit eingestellt werden, als dies allein mit der Gradeinteilung der Mikrometerschraube möglich ist. Außerdem werden durch den toten Gang der Mikrometerschraube hervorgerufene Fehler vermieden. Nun ist weiterhin zu beachten, daß bei einer Neueinstellung eines Meßpunktes durch Veränderungen der gegenseitigen Lage der statisch geschirmten Zuleitungsdrähte des Tastkondensators  $C_2$  zur Hochfrequenzschwingschaltung Kapazitätsänderungen auftreten, die natürlich den Ausschlag des empfindlichen Galvanometers und damit die Einstellung des Abstandes der Belegungen von  $C_2$  beeinflussen. Bei einer Neueinstellung eines Meßpunktes wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen: Der Abstand der Belegung *S* von der Platte an einem Plattenpunkt  $P_1$ , bei dem der Ausschlag des Galvanometers den Wert  $a_1$  habe, wurde soweit vergrößert, daß kleinere

Abstandsänderungen zwischen  $S$  und der Platte keinen Einfluß mehr auf den Ausschlag  $a_2$  des Galvanometers, der sich bei der Abstandsvergrößerung ergeben hat, ausüben. Ist dann nach der Verschiebung eine Ausschlagsänderung eingetreten, so ist diese nur auf Kapazitätsänderungen durch Verlagerung der Zuleitungsdrähte zur Hochfrequenzschwingung zurückzuführen. Durch einen zum Tastkondensator  $C_2$  parallel geschalteten Drehkondensator von wenigen Zentimeter Kapazität konnte diese Kapazitätsänderung wieder kompensiert werden, d. h. mit diesem Drehkondensator konnte der Ausschlag  $a_2$  am Galvanometer wieder eingestellt werden. Dann wurde bei fixierten Zuleitungsdrähten der Abstand zwischen  $S$  und der Platte so weit verringert, bis der gleiche Ausschlag  $a_1$  wie bei dem vorher untersuchten Plattenpunkt am Galvanometer erreicht wurde. Damit war die Gewähr gegeben, daß die Abstände zwischen  $S$  und der Platte an den Punkten  $P_1$  und  $P_2$  übereinstimmten.

*Einfluß der Größe der verschiebbaren Belegung  $S$  des Tastkondensators auf die Meßergebnisse*

Da wegen der Größe der Belegung  $S$  die Schwingungen der Platte nicht punktförmig abgetastet werden, ergibt die Amplituden- und Phasenmessung einen Mittelwert der Amplituden und Phasen aller unter  $S$  schwingenden Plattenpunkte. Es ist nun zu beachten: Nur bei ungedämpften Schwingungssystemen sind scharfe Knotenlinien, also Stellen absoluter Ruhe und Phasensprünge von  $180^\circ$  an den Stellen der Knotenlinien vorhanden, also nur bei ungedämpften Systemen ist die Schwingungsform eine stehende Welle im üblichen Sinne. Wie die Untersuchungen der Schwingungsformen von Geigenkörpern durch H. Backhaus zeigen, sind bei gedämpften Systemen nur Knotenzonen, also Stellen kleinster Amplitude, nicht absoluter Ruhe vorhanden. Es treten keine unstetigen Phasensprünge von  $180^\circ$  an diesen Stellen auf, die Phase ändert sich vielmehr stetig von Punkt zu Punkt. Da also bei gedämpften Schwingungssystemen, wie die untersuchte Platte es war, keine Phasensprünge zu erwarten sind, haben die von der Belegung  $S$  überdeckten Plattenpunkte im allgemeinen nur geringe Phasenunterschiede; der bei der Messung sich ergebende Phasenwert dürfte sich daher nicht wesentlich von dem Meßwert, der sich bei punktförmiger Abtastung ergeben würde, unterscheiden. Größer wird die durch die Ausdehnung der Belegung bedingte Meßgenauigkeit allerdings in der Nähe der Knotenzonen, da hier in Analogie zu den elektromagnetischen Schwingungen stärkere Phasen- und Amplitudenänderungen von Punkt zu Punkt zu erwarten sind. Gerade in der



Nähe dieser Knotenzonen interessierte es aber besonders, die Plattenschwingungen zu untersuchen. Nun ist zu beachten, daß die größte Phasen- und Amplitudenänderung in der Richtung senkrecht zu den Knotenlinien stattfindet, längs der Knotenlinien ist der Phasen- und Amplitudenunterschied im allgemeinen nur gering. Aus diesem Grunde wurde der Belegung *S* die aus Fig. 4b ersichtliche schneidenförmige Gestalt gegeben. Bei der Messung wurde die Längsseite von *S* parallel zu den zu erwartenden Linien kleinster Amplitude gestellt. Da die Breite der Belegung nur 0,2 cm beträgt und Randwirkungen nicht unter *S* schwingender Plattenpunkte durch den Schutzring *R* um *S* weitgehend vermieden sind, werden auch in der Richtung senkrecht zu den Linien kleinster Amplitude bis in große Nähe dieser Linien nur Punkte wenig verschiedener Phase und Amplitude überdeckt. Einwandfrei geht aus der Messung hervor, in welchem Abstand von den Linien kleinster Amplitude Abweichungen von den Phasen der Schwingungsbäuche auftreten und wie stark sich die Phasen von Punkt zu Punkt ändern. Aus der Richtung der Phasenänderung vom Schwingungsbauch bis zur Knotenzone kann dann weiter festgestellt werden, ob die Phase der Schwingung der Linien kleinster Amplitude den Wert  $90^\circ$  oder  $270^\circ$  hat, wenn die Phasen der Schwingungsbäuche mit  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  bezeichnet werden, da eine Phasenmessung auf den Linien kleinster Amplitude selbst meist nicht mit hinreichender Sicherheit möglich ist. Aus diesen Ergebnissen kann die Schwingungsform der Platte vollkommen bestimmt werden.

#### *Die Erregung der zu untersuchenden Platte*

Zur Erregung der Platte wurde das System eines elektrodynamischen Lautsprechers benutzt, das durch die Tonfrequenz fester Phase des vorher beschriebenen Tonfrequenzgenerators gesteuert wurde. Das Lautsprechersystem wurde durch ein Gestänge mit der Platte so verbunden, daß diese dabei nicht verspannt wurde. Da das Gestänge sehr starr, jedoch ohne große Masse ausgeführt war, lagen seine Eigenfrequenzen so hoch, daß eine Beeinflussung der Plattenschwingungen in dem untersuchten Frequenzbereich nicht zu befürchten war. Auch die Eigenschwingungen des Lautsprechersystems selbst dürften auf die Schwingungsamplituden der Platte nur einen geringen Einfluß haben, da die Tauchspule gegenüber der schweren Platte sehr leicht war.

#### *Die Kompensationsapparatur*

Die Amplitudenkompensation der Spannungen der Abtastapparatur und der Tonfrequenz variabler Phase des Tonfrequenzgene-

rators wurde mit Hilfe eines Wechselstromkompensationsapparates, wie er von Siemens & Halske zur Frankeschen Maschine geliefert wird, vorgenommen. Da die Spannungen am Telefon bei einer geringen Abweichung vom absoluten Tonminimum noch so groß sein müssen, daß die Tonstärke nicht unter der Reizschwelle des Ohres liegt, wenn man eine gute Kompensation erzielen will, wurde in den Kompensationskreis statt des Telefons ein konstanter Widerstand gelegt und die Spannung an diesem Widerstand verstärkt.

#### Überblick über den Gesamtaufbau

Mit Hilfe des Potentiometers  $W_2$  am Ausgang des Tonfrequenzgenerators  $T$  und des Thermokreuzes  $Th$  hinter dem Anpassungstransformator  $Tr$  des Kraftverstärkers  $V_1$  kann für alle Frequenzen

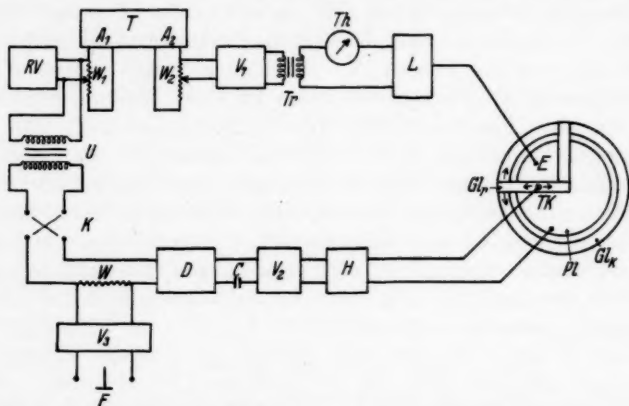


Fig. 5.  $T$  = Tonfrequenzgenerator,  $A_1$  = Ausgang der Tonfrequenzspannung mit einstellbarer Phase;  $A_2$  = Ausgang der Tonfrequenzspannung mit fester Phase;  $W_1, W_2$  = Potentiometer;  $RV$  = Röhrenvoltmeter;  $V_1$  = Kraftverstärker;  $Tr$  = Anpassungstransformator;  $Th$  = Thermokreuz;  $L$  = Lautsprechersystem;  $Pl$  = Platte;  $Tk$  = Tastkondensator;  $GL_r$  = radiale Gleitbahn;  $GL_k$  = kreisförmige Gleitbahn;  $H$  = Hochfrequenzschwingschaltung;  $V_2$  = Verstärker;  $D$  = Wechselstromkompensator;  $U$  = Übertrager;  $K$  = Kommutator;  $W$  = Widerstand;  $V_3$  = Verstärker;  $F$  = Telefon

die gleiche Stromstärke des das Lautsprechersystem speisenden Wechselstromes eingestellt werden. Damit ist dann erreicht, daß für alle in Frage kommenden Frequenzen die vom System auf die Platte im Erregungspunkt  $E$  ausgeübte Kraft die gleiche ist. Die Belegung  $S$  des Tastkondensators  $Tk$  ist auf der Gleitbahn  $GL_r$  radial zur Platte verschiebbar. Das eine Ende von  $GL_r$  ist um eine Achse über den Plattenmittelpunkt drehbar, das andere Ende kann auf

der kreisförmigen, zur Platte konzentrisch angeordneten Gleitbahn  $Gl_k$  verschoben werden. Die Belegung  $S$  des Tastkondensators kann so über jeden Plattenpunkt eingestellt werden. Sind die einzelnen Plattenpunkte durch die ebenen Polarkoordinaten  $r$  und  $\vartheta$  bestimmt, so erfolgt auf  $Gl_r$  die Einstellung von  $r$ , auf  $Gl_\vartheta$  die Einstellung von  $\vartheta$ .

Die durch die Kapazitätsänderungen zwischen der Platte und  $S$  modulierten und dann gleichgerichteten Schwingungen der Hochfrequenzschaltung  $H$  werden nach einer Verstärkung dem Wechselstromkompensator  $D$  zugeführt. Von der Wechselspannung mit einstellbarer Phase des Tonfrequenzgenerators wird mit Hilfe des Potentiometers  $W_1$  eine zur Kompensation geeignete Spannung, die durch das Röhrenvoltmeter  $RV$  kontrolliert werden kann, abgegriffen und über den Übertrager  $U$  und den Kommutator  $K$ , mit dem die Phase um  $180^\circ$  gedreht werden kann, dem Kompensator zugeführt.  $U$  und der Blockkondensator  $C$  verhindern, daß Gleichstrom der Anodenbatterien im Kompensator fließen kann. Dadurch daß mit Hilfe des Potentiometers  $W_2$  und des Thermokreuzes  $Th$  der das Lautsprechersystem speisende Wechselstrom und mit Hilfe des Potentiometers  $W_1$  und des Röhrenvoltmeters  $RV$  die Kompensationsspannung für alle Frequenzen konstant gehalten werden können, ist es möglich, die Amplituden der Platte bei allen untersuchten Frequenzen zu vergleichen.

#### *Meßfehler*

Die Untersuchung der Phasen und Amplituden der einzelnen Meßpunkte der Platte bei einer Frequenz dauerte etwa 6 Std. Es mußte dafür Sorge getragen werden, daß sich während dieser Zeit Amplitude und Frequenz der Wechselspannungen des Tonfrequenzgenerators nicht unkontrollierbar änderten. Eine Veränderung der Frequenz hat eine Änderung der Phasen und Amplituden der schwingenden Plattenpunkte besonders in der Nähe der Knotenlinien zur Folge, da sich die Klangfiguren nicht unwesentlich ändern und eine Verschiebung der Knotenlinien besonders die Phasen und Amplituden in der Nähe der Knotenlinien beeinflußt. Alle in Frage kommenden Frequenzen wurden deshalb während der Messung mit Stimmgabeln kontrolliert. Die Wechselstromamplituden des Tonfrequenzgenerators änderten sich bei einer Variation der Phasen durch die Brückenschaltungen um höchstens 2%. Hierdurch ergibt sich bei der Kompensation der Amplituden eine Unsicherheit von 2%. Die Kompensation der Amplitude mit Hilfe des Wechselstromkompensators war auf 1% genau möglich. Die Einstellung des Abstandes der Meßkondensatorbelegungen konnte bei einem

Abstand von  $500\ \mu$  beider Belegungen so getroffen werden, daß der Fehler unter  $5\%$  blieb. Ein weiterer Meßfehler entsteht dadurch, daß der Arbeitspunkt auf der Resonanzkurve des Schwingungskreises der Abtastapparatur sich verschieben kann. Dadurch wird wieder die Einstellung des gleichen Abstandes nach einer Verschiebung der Meßkondensatorbelegung  $S$  über die Platte beeinflußt. Durch Stichproben an den gleichen schwingenden Stellen der Platte zu verschiedenen Zeiten wurde festgestellt, daß die Unsicherheiten der Amplitudenmessungen etwa  $10\%$ — $15\%$  betragen. Wesentlich genauer war die Phasenmessung, da sie unabhängig von dem Abstand der Meßkondensatorbelegungen ist. Auch eine Verschiebung des Arbeitspunktes auf der Resonanzkurve des Schwingungskreises in der Hochfrequenzschwingschaltung ist auf sie ohne Einfluß. Die Kompensation der Phasen war auf  $1^\circ$  genau möglich. Hier ergaben Stichproben nach längerer Zeit keine größeren Abweichungen als  $1^\circ$ — $2^\circ$ .

### III. Meßergebnisse

#### *Erläuterungen*

Die Phasen und Amplituden der schwingenden Platte wurden zwischen den Frequenzen 575 und 1230 Hz untersucht. Die Meßpunkte waren durch die ebenen Polarkoordinaten  $r$  und  $\vartheta$  mit dem Plattenmittelpunkt als Anfangspunkt bestimmt, das Koordinatensystem wurde dabei so festgelegt, daß durch den Erregungspunkt der Radiusvektor  $\vartheta = 180^\circ$  geht. Der Abstand des Erregungspunktes vom Plattenmittelpunkt betrug  $r = 14,5\text{ cm}$ , der Erregungspunkt lag also in der Nähe des Plattenrandes (Plattenradius  $r = 15\text{ cm}$ ). Um festzustellen, wie weit die Amplituden- und Phasenverteilung auf der Platte vom Ort der Erregung, der in den Klangfigurenbildern durch zwei konzentrische kleine Kreise gekennzeichnet ist, abhängig ist, wurden die Schwingungen noch bei einigen besonders interessanten Frequenzen bei einer Erregung im Punkt  $r = 7\text{ cm}$ ,  $\vartheta = 180^\circ$  untersucht. Die beiden Erregungspunkte seien in Zukunft als äußerer und innerer Erregungspunkt bezeichnet. In den Figg. 6—14 sind die bei der äußeren Erregung, in den Figg. 15—18 die bei der inneren Erregung sich ergebenden Klangfiguren eingetragen. Zur Bestimmung der Größe der Amplituden in Mikron wurde ein Verfahren benutzt, das von Lange<sup>1)</sup> angegeben worden ist. Diese Bestimmung brauchte nur bei einem schwingenden Plattenpunkt vorgenommen zu werden, da die bei der Abgleichung im Kompensator

1) W. Lange, *Ztschr. f. Hochfrequenztechnik und Elektroakustik* 39. S. 133. 1932; St. Barta, Diplomarbeit, Karlsruhe 1933.

bei verschiedenen Meßpunkten auf der Platte eingestellten Widerstände linear mit den Amplituden dieser Punkte zusammenhängen.

In den Figg. 19—22 ist der Phasenverlauf auf konzentrischen Kreisen der Platte bei einigen besonders interessanten Frequenzen dargestellt. Die Phasen sind auf die mit  $0^\circ$  angenommene Phase des Erregungspunktes bezogen. Auf der Abszisse ist der Winkel  $\vartheta$ , auf der Ordinate der Phasenwinkel  $\varphi$  aufgetragen. Der Parameter der Kurven ist der Abstand vom Plattenmittelpunkt.

Die Lage der Knotenlinien ist bestimmt durch die kleinsten Amplitudenwerte und die Phasen  $90^\circ$  und  $270^\circ$ , wenn die Phasen der Schwingungsbäuche den Wert  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  haben. Die in den Figg. 6—18 in der Nähe der Knotenlinien stehenden eingeklammerten Gradzahlen ( $90^\circ$  bzw.  $270^\circ$ ) geben den Phasenverlauf längs dieser Linien an. Die nicht eingeklammerten Gradzahlen  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  geben die Phasenwerte der einzelnen Schwingungsbäuche an. Die Knotenlinien sind durch die Buchstaben *A*, *B*, *C*, usw. gekennzeichnet, so daß die Verschiebung der einzelnen Knotenlinien bei Änderung der Anregungsfrequenz leicht zu erkennen ist.

#### *Die Resonanzfrequenzen der Platte*

In dem untersuchten Frequenzbereich liegen zwei Resonanzfrequenzen. Die bei diesen auftretenden Klangfiguren bestehen aus drei Knotendurchmessern bzw. aus einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser. Die Eigenfrequenz bei einer Klangfigur mit drei Knotendurchmessern läßt sich nach Southwell<sup>1)</sup> berechnen. Der Plattenradius betrug 15 cm, der Radius des Einspannkreises um den Mittelpunkt der Platte 0,5 cm, die Plattendicke war 0,5 cm. Damit berechnet sich die Eigenfrequenz bei einer Klangfigur mit drei Knotendurchmessern zu 655 Hz. Da die Dämpfung der Platte gering ist, war eine merkliche Abweichung der Resonanzfrequenz von dem berechneten Wert der Eigenfrequenz nicht zu erwarten. Es ergab sich auch bei der inneren Erregung eine gute Übereinstimmung: Bei 660 Hz trat eine besonders starke Amplitude der Plattenschwingung auf. Die Schwingungsform der Platte konnte bei dieser Frequenz selbst nicht untersucht werden, da die Resonanzkurve wegen der geringen Dämpfung sehr schmal ist, so daß sich bei äußerst geringen Frequenzänderungen schon große Amplitudenänderungen der Plattenschwingung ergaben. Es war aber möglich, in der Nähe der Resonanz bei 640 Hz eine einwandfreie Untersuchung durchzuführen. Die Klangfigur besteht hier, wie zu er-

1) R. V. Southwell, a. a. O., S. 509.

warten war, aus drei Knotendurchmessern, die allerdings nicht ganz geradlinig verlaufen (vgl. Fig. 16). Bei der äußeren Erregung der Platte trat dagegen eine wesentliche Abweichung der Resonanzfrequenz von dem berechneten Wert der Eigenfrequenz ein. Eine besonders starke Amplitude zeigte sich hier bei 600 Hz. Aus dem gleichen Grunde wie bei der inneren Erregung konnte die Schwingung nur in der Nähe der Resonanzfrequenz untersucht werden. Für die Verschiebung der Resonanzfrequenz gegenüber dem berechneten Wert der Eigenfrequenz ist das Gewicht des Verbindungsgestänges zwischen dem Lautsprechersystem und der Platte verantwortlich zu machen, wie experimentell folgendermaßen nachgewiesen wurde: Bei der inneren Erregung, bei der die Resonanzfrequenz bei 660 Hz liegt, wurde die Platte an der Stelle der äußeren Erregung mit einem Gewicht von 20 g, das dem Gewicht des Verbindungsgestänges entspricht, belastet. Dabei verschob sich auch hier die Resonanzfrequenz nach 600 Hz. Die Steifigkeit im Innern der Platte bewirkt, daß der Einfluß einer solchen punktförmigen Störung sich auf größere Bereiche überträgt, d. h. der Einfluß der Zusatzmasse bei der inneren Erregung ist nicht merklich.

Die Eigenfrequenz der Platte bei einer Klangfigur mit einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser läßt sich nach einer von König<sup>1)</sup> abgeleiteten Formel berechnen. Diese Rechnung ergab 1250 Hz. Experimentell wurde bei 1230 Hz sowohl bei der äußeren Erregung wie bei der inneren eine Klangfigur gefunden, die nur geringe Abweichungen gegenüber der Chladnischen Klangfigur mit einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser (Figg. 14 und 18) aufweist. Diese Resonanz machte sich nicht durch besonders starke Amplituden bemerkbar. Da der Knotenkreis in der Nähe der äußeren Erregungsstelle verläuft, tritt bei dieser Figur keine Beeinflussung der Resonanz durch das Gewicht des Verbindungsgestänges zwischen dem Lautsprechersystem und der Platte auf, die Amplituden sind in diesem Fall an der Erregungsstelle klein. Der Radius des Knotenkreises beträgt bei der äußeren wie bei der inneren Erregung 11,8 cm. Nach König ergibt sich ein theoretischer Wert von 11,9 cm, es ist also auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment vorhanden.

#### *Die Schwingungsformen der erzwungenen Plattenschwingungen*

Es seien zunächst die Schwingungsformen, die sich bei der äußeren Erregung ergaben, betrachtet. Die großen Amplituden bei 600 Hz (Resonanzfrequenz) gestatteten es, die Klangfigur durch auf

1) M. König, a. a. O., S. 509.



die Platte gestreuten Bärkappsamen kenntlich zu machen. Es ergaben sich dabei vier geradlinige Knotenradialen, die alle einem Winkel von  $60^\circ$  miteinander einschließen, und eine hyperbelartig um den Erregungspunkt verlaufende Knotenlinie. Dieser hyperbelartige Verlauf ist durch die Belastung im Erregungspunkt bedingt. Die Klangfigur unterscheidet sich nicht sehr von der bei 640 Hz gefundenen (Fig. 7). Zur Untersuchung der Phasen ist zu sagen, daß in der Nähe der Resonanzfrequenzen sich die Schwingungsphasen an den Stellen der Knotenlinien fast sprunghaft um  $180^\circ$  ändern, dies geht deutlich aus der Fig. 19, die die Phasenverteilung bei 640 Hz, also in der Nähe der Resonanzfrequenz zeigt, hervor. Die Phasen der einzelnen Plattenpunkte zwischen zwei Knotenlinien sind fast konstant und der Phasenübergang über die Knotenlinien ist sehr steil.

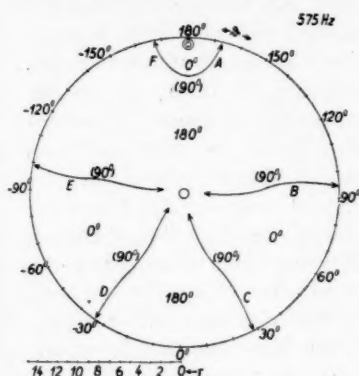


Fig. 6

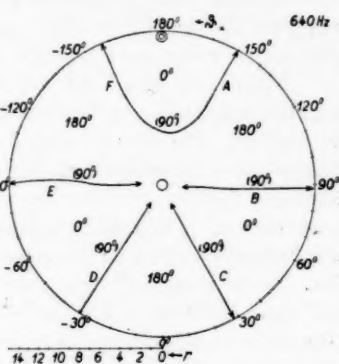


Fig. 7

Lediglich auf den Meßkreisen in größerer Nähe des Plattenmittelpunktes macht sich eine leichte Abflachung bemerkbar. (In der Fig. 19 ist nur der Phasenverlauf auf den Meßkreisen  $r = 13$  und  $r = 4$  cm aufgetragen, auf den anderen [ $r = 10$  und  $r = 7$  cm] ist er ähnlich wie auf dem Kreis  $r = 13$  cm).

Fig. 6 zeigt die bei 575 Hz gewonnene Klangfigur. Die radialen Knotenlinien sind nicht mehr geradlinig, wie sie sich bei 600 Hz bei dem Versuch mit Bärkappsamen ergaben. Die Insel, die durch die um den Erregungspunkt verlaufende Knotenlinie erzeugt wird, hat sich gegenüber der Klangfigur bei 600 Hz weiter zum Rand hin zurückgebildet. Auffällig ist bei dieser Schwingungsform noch, daß zwischen  $\vartheta = -40^\circ$  und  $\vartheta = 10^\circ$  auf dem Meßkreis  $r = 4$  cm die Phasendifferenz mit den angrenzenden, durch die Knotenlinien ge-

trennten Gebieten nur  $140^\circ$  beträgt, sie hat also bei der Änderung der Frequenz von 640 Hz auf 575 Hz um  $20^\circ$  abgenommen. Es ist anzunehmen, daß die Entwicklung zu der unterhalb von 575 Hz zu erwartenden Resonanzklangfigur mit einem Knotenkreis in ähnlicher Weise vor sich geht, wie die Entwicklung der Resonanzklangfigur mit einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser aus der Klangfigur mit drei Knotendurchmessern, die noch gezeigt wird. Es dürften sich auch hier je zwei der radial verlaufenden Knotenlinien zusammenschließen und die so entstandenen Inseln sich dann zum Plattenrand zurückbilden und zu einem Kreis vereinigen. Diese Entwicklung wird angedeutet durch die oben erwähnte Abnahme der Phasendifferenz um  $20^\circ$ , bei weiterer Frequenzvertiefung dürfte diese noch mehr abnehmen und schließlich verschwinden. Das bedeutet dann, daß die Unterteilung durch die Knotenlinien *C* und *D* auf dem Meßkreis  $r = 4$  cm verschwindet; daß also diese Knotenlinien sich zusammenschließen und eine Insel am Plattenrand bilden.

Fig. 8 (767 Hz). Bei 767 Hz hat sich die Insel um den Erregungspunkt bis zum Plattenmittelpunkt vorgeschoben und erheblich verbreitert. Die anderen radialen Knotenlinien sind stark gekrümmt. Durch die Knotenlinien *A, B; C, D* und *E, F* werden drei einander ähnliche Figuren gebildet, die sich zum Mittelpunkt der Platte hin einschnüren. Diese Einschnürung deutet auf eine bei Erhöhung der Erregerfrequenz zu erwartende Ablösung vom Plattenmittelpunkt hin. Dies geht auch aus dem Ergebnis der Phasenuntersuchung auf dem Meßkreis  $r = 4$  cm hervor. Die einzelnen zwischen den Knotenlinien schwingenden Gebiete haben keine Phasendifferenz von  $180^\circ$  mehr, sondern nur noch  $100^\circ$ — $120^\circ$ , die Phasendifferenz gleicht sich also stetig mit steigender Frequenz bei der Ablösung aus. Die Phasenübergänge sind hier wesentlich flacher als bei 575 und 640 Hz. Besonders bemerkenswert ist, daß die Knotenlinien *F* und *B* nicht durchgehend die gleiche Phase haben, zwischen  $r = 15$  cm und  $r = 7$  cm hat die Phase bei beiden den Wert  $270^\circ$ , von dort bis zum Plattenmittelpunkt dagegen  $90^\circ$ .

An den Stellen, wo die beiden Äste jeweils zusammenstoßen, liegt ein „wahrer Knoten“, d. h. die Amplituden sind dort sicher kleiner  $0,25 \mu$ , so daß eine Kompensation an diesen Stellen nicht möglich war. (Solche Stellen sind hier und in den späteren Figuren schraffiert gezeichnet.)

Fig. 9 (912 Hz). Wie in der Einleitung erwähnt wurde, konnte Debye zeigen, daß die Berechnung der erzwungenen Plattenschwingungen zwischen zwei Eigenschwingungen bei einer die ganze Platte erregenden Kraft so erfolgen kann, daß die betreffenden

Klangfiguren durch Überlagerung zweier Eigenschwingungen entstehen. Je näher die Frequenz der erzwungenen Schwingung bei einer Eigenfrequenz liegt, einen um so größeren Einfluß muß dann diese Eigenschwingung auf die Form der betreffenden Klangfiguren haben. Die Klangfiguren der beiden Eigenschwingungen, zwischen denen die Plattenschwingung bei 767 Hz liegt, bestehen aus 3 Knotendurchmessern (600 Hz) und 1 Knotenkreis und 1 Knotendurchmesser (1230 Hz). Wenn hier bei punktförmiger Erregung etwas Ähnliches gilt, was Debye bei einer die ganze Platte gleichmäßig erfassenden Erregung fand, so müßte es sich zeigen, daß mit steigender Frequenz ein rotationssymmetrischer Anteil der Klangfiguren sich bemerkbar

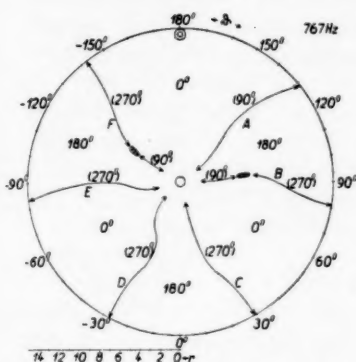


Fig. 8

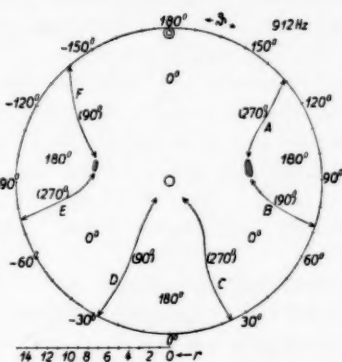


Fig. 9

macht. Dies ist in der Tat der Fall. Bei 912 Hz haben sich die Gebiete zwischen den Knotenlinien A, B und E, F vom Mittelpunkt der Platte abgeschnürt und bilden Inseln am Rande der Platte. Auffallend ist bei dieser Klangfigur noch, daß die Amplitude auf dem Kreis um den Plattenmittelpunkt mit dem Radius  $r = 7$  cm zwischen  $\vartheta = -160^\circ$  und  $\vartheta = 160^\circ$  größer ist als am Plattenrand zwischen diesen beiden Radiivektoren. Die Erklärung gibt dafür die Klangfigur bei 1065 Hz (Fig. 10). Dort hat sich um den Erregungspunkt eine neue Knotenlinie ausgebildet. Das Entstehen dieser Knotenlinie wird also dadurch vorbereitet, daß an den Stellen, an denen sie bei höheren Frequenzen auftritt, die Schwingungsamplitude zunächst abnimmt. Die Amplituden bei 912 Hz sind wesentlich kleiner als bei den schon besprochenen Klangfiguren. Der Amplitudenwert  $2,5 \mu$  wird hier nicht überschritten. Zur Phasenverteilung bei dieser Frequenz ist folgendes zu sagen: Bei

767 Hz trat, wie gezeigt wurde, ein Phasenwechsel längs der Knotenlinien *F* und *B* von  $270^\circ$  auf  $90^\circ$  auf (vgl. Phasenangaben längs dieser Knotenlinien in der Fig. 8). Bei der Erhöhung der Frequenz nach 912 Hz schiebt sich der Phasenwert  $90^\circ$  bis zum Plattenrand vor. An den in Fig. 9 schraffiert gezeichneten Stellen finden wir wieder „wahre Knoten“. Der Phasenwert längs der Knotenlinie *C* ist erhalten geblieben, während längs *A* und *D* eine Phasenverschiebung um  $180^\circ$  bei der Frequenzerhöhung eingetreten ist. Die kleinen Amplituden und die Phasenverschiebung um  $180^\circ$  lassen vermuten, daß ähnlich wie bei der Klangfigurenentwicklung von 1161 nach 1195 Hz, die noch gezeigt wird, eine Unterteilung der

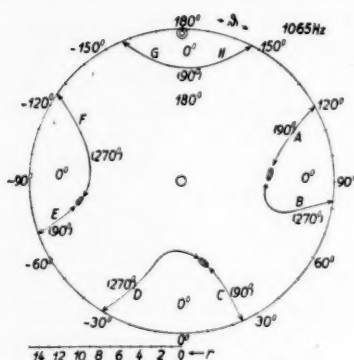


Fig. 10

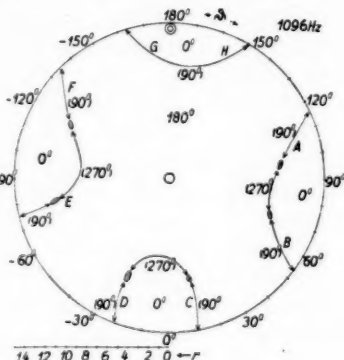


Fig. 11

Platte durch Knotenlinien zwischen 767 und 912 Hz verschwindet und daß erst bei 912 Hz Knotenlinien sich wieder ausbilden.

Fig. 10 (1065 Hz). Wie schon erwähnt wurde, hat sich bei 1065 Hz um den Erregungspunkt eine neue Knotenlinie ausgebildet. Der rotationssymmetrische Charakter bei dieser Klangfigur hat sich, wie zu erwarten war, gegenüber der Klangfigur bei 912 Hz noch verstärkt. Die Klangfigur besteht aus vier symmetrisch zueinander liegenden Inseln am Plattenrand. Es haben sich also hier die Knotenlinien *C* und *D*, die bei 912 Hz noch getrennt zum Plattenmittelpunkt verliefen, zusammengeschlossen und vom Mittelpunkt abgelöst. Da um den Erregungspunkt eine neue Knotenlinie entstanden ist und alle Phasen auf den Phasenwert des Erregungspunktes bezogen sind, erscheinen hier die Phasenwerte gegenüber denen bei 912 Hz um  $180^\circ$  verschoben. Berücksichtigt man diese Verschiebung, so stimmen die Phasen längs der Knotenlinien mit

denen bei 912 Hz überein. Im Verlaufe der Knotenlinien *D* und *C*, die erst bei 1065 Hz sich zu einer Insel zusammengeschlossen haben, findet sich ähnlich wie bei den beiden seitlichen Inseln ein „wahrer Knoten“, da zwei Äste mit um  $180^\circ$  verschobener Phase aufeinanderstoßen. Die Schwingungsamplituden bei dieser Klangfigur sind nicht wesentlich größer als bei 912 Hz.

Fig. 11 (1096 Hz). Bei 1096 Hz ist keine stärkere Verschiebung der Knotenlinien eingetreten. Die Inseln haben sich lediglich bis auf die diametral zum Erregungspunkt liegende am Rande ausgebreitet, weiter vom Mittelpunkt der Platte zurückgebildet und beginnen sich im Rechtssinn zu verschieben. Die Amplituden haben weiter abgenommen. Die Phasen längs der Knotenlinien haben sich dagegen bei der Frequenzerhöhung beträchtlich verschoben. Bei 1065 Hz haben die Knotenlinien *F*, *D* und *B* den Phasenwert  $270^\circ$ . Bei 1096 Hz erstreckt sich der Phasenwert  $270^\circ$  nur noch auf den Scheitel der einzelnen Inseln, vom Rand der Platte hat sich der Phasenwert  $90^\circ$  bis auf einen Abstand  $r = 11$  cm an diesen Stellen gleichsam hereingeschoben. Längs des Verlaufes der Knotenlinien tritt ein dreimaliger Phasenwechsel  $90^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $90^\circ$  ein. Dort, wo diese Phasenwerte aufeinanderstoßen, finden sich wieder „wahre Knoten“.

Fig. 12 (1161 Hz). Bei 1161 Hz ist die Verschiebung sämtlicher Inseln, die sich schon bei 1096 Hz bemerkbar machte, noch stärker. Die Knotenlinien, die bei 1096 Hz eine Insel um den Erregungspunkt bildeten, liegen jetzt zwischen  $\vartheta = 160^\circ$  und  $\vartheta = 100^\circ$ . Entsprechendes gilt auch für alle anderen Knotenlinien. Bei dieser Drehung der ganzen Klangfigur muß der Erregungspunkt zwischen 1096 und 1161 Hz einmal Knotenpunkt werden. Es zeigt sich hier, daß sich die Werte der Amplitudenmaxima nur sehr wenig von denen der Amplitudenminima unterscheiden, d. h. es sind hier keine scharf ausgeprägten Knotenlinien vorhanden. Bei der Drehung der Klangfigur um den Plattenmittelpunkt schiebt sich also nicht eine Knotenlinie über den Erregungspunkt hinweg, vielmehr wird das ganze Gebiet um den Erregungspunkt eine breite Knotenzone, in der sich erst bei weiterer Frequenzerhöhung wieder scharf ausgeprägte Knotenlinien ausbilden. Auch im Innern der Platte, und zwar innerhalb des Kreises mit dem Radius  $r = 6$  cm unterscheiden sich die Amplitudenmaxima und -Minima sehr wenig voneinander, überhaupt sind alle Amplituden sehr klein. Die Phasenuntersuchung zeigte, daß sich bei dieser Frequenz die Phasen auf den Meßkreisen  $r = 13$  cm,  $r = 10$  cm,  $r = 7$  cm stetig von Punkt zu Punkt ändern. (Fig. 20 zeigt den Phasenverlauf auf den Meßkreisen  $r = 13$  cm und

$r = 4$  cm, auf den Kreisen  $r = 10$  cm und  $r = 7$  cm ist er ähnlich wie auf dem Kreis  $r = 13$  cm.) Die Schwingungsform hat hier fast vollständig den Charakter einer fortschreitenden Welle, es sind ja auch nur auf den Meßkreisen  $r = 13$  cm und  $r = 10$  cm Amplitudenminima angedeutet, während auf den Kreisen  $r = 7$  cm und  $r = 4$  cm die Amplituden überall praktisch konstant sind. Eine Unterteilung der Platte durch Knotenlinien auf dem Meßkreis  $r = 4$  cm zwischen  $\vartheta = -75^\circ$  und  $\vartheta = 150^\circ$  ist nicht vorhanden, die Phasen schwanken in diesem Gebiet nur zwischen den Werten  $180^\circ$  und  $270^\circ$ . Die Knotenlinien C, B, A, H, F und E verschwinden im Platteninnern. Eine Unterteilung durch Knotenlinien auf dem Kreis  $r = 4$  cm ist

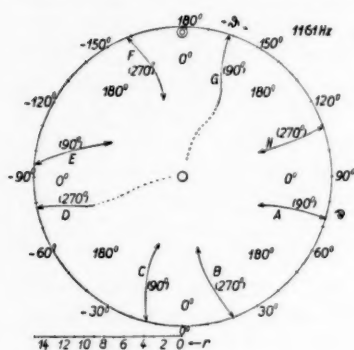


Fig. 12

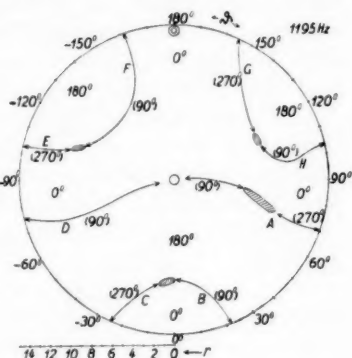


Fig. 13

höchstens zwischen  $\vartheta = -105^\circ$  und  $\vartheta = -75^\circ$  bzw. zwischen  $\vartheta = 155^\circ$  und  $\vartheta = 175^\circ$  angedeutet, denn dort sind noch, wenn auch ganz flache Amplitudenminima vorhanden. In der Fig. 12 sind deshalb die Knotenlinien D und G gestrichelt bis zur Plattenmitte hin durchgezeichnet. Der Schwingungszustand ist bei 1161 Hz derart, daß kleine Frequenzänderungen wohl schon beträchtliche Änderungen der Schwingungsform bedingen. Bei einem Vergleich der Phasen längs der Knotenlinien bei 1096 und 1161 Hz ist zu beachten, daß die Knotenlinie G bei der Erhöhung der Frequenz den Erregungspunkt überstrichen hat, so daß ähnlich wie beim Übergang von 912 zu 1065 Hz alle Phasenwerte bei 1161 Hz um  $180^\circ$  gegenüber denen bei 1096 Hz gedreht erscheinen. Eine Betrachtung der Phasenänderung längs der Knotenlinien F, E bei 1096 Hz nach erfolgter Frequenzerhöhung zeigt, daß für F der Phasenwert  $90^\circ$  bei 1096 Hz sich bei 1161 Hz bis zum Scheitel der



Insel vorgeschoben hat (er erscheint hier aus dem oben erwähnten Grunde als  $270^\circ$ ), der Phasenwert  $270^\circ$  am Inselfeitel bei 1096 Hz erstreckt sich bei 1161 Hz bis zum Plattenrand (hier  $90^\circ$ ), dasselbe gilt für die Phasen längs der Knotenlinien *D*, *C* und *A*, *B*. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch die Phase  $90^\circ$  der Knotenlinie, die bei 1096 Hz um den Erregungspunkt verläuft und sich bei der Frequenzerhöhung zum Plattenmittelpunkt hin zwischen  $\vartheta = 160^\circ$  und  $\vartheta = 100^\circ$  vorgeschoben hat, bei 1161 Hz in die Werte  $90^\circ$  und  $270^\circ$  unterteilt ist.

Fig. 13 (1195 Hz). Bei der Erhöhung der Frequenz von 1161 auf 1195 Hz schließen sich die Knotenlinien *E* und *F*, die bei 1161 Hz im Platteninnern verschwanden, wieder zu einer Insel am Plattenrand zusammen. Das gleiche gilt auch für die Knotenlinien *B*, *C* und *G*, *H*. Die Amplitudenminima sind hier bis auf einen Abstand von  $r = 4$  cm vom Plattenmittelpunkt gut ausgeprägt. Die beiden radialen Knotenlinien *A* und *D* verlaufen auch bei 1195 Hz in der Richtung zur Plattenmitte hin und haben sich lediglich in ihrer Form gegenüber der bei 1161 Hz gefundenen etwas geändert. Aus der jetzt entstandenen Klangfigur ist der Übergang zur Klangfigur mit einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser deutlich ersichtlich: Der Durchmesser hat sich hier schon ausgebildet, es brauchen sich jetzt nur noch die Inseln am Plattenrand auszubreiten und zu einem Knotenkreis zu vereinigen. Aus dem Phasenverlauf bei 1161 Hz war geschlossen worden, daß eine starke Änderung der Schwingungsform zu erwarten ist. Diese Änderung ist bei 1195 Hz, also bei geringer Frequenzerhöhung, eingetreten: Die Phasen längs der Knotenlinien sind gegenüber denen bei 1161 Hz alle um  $180^\circ$  verschoben. Zwischen 1161 und 1195 Hz sind die Amplituden so klein, daß eine Messung nicht mehr möglich war. Eine Unterteilung der Platte durch Knotenlinien verschwindet hier praktisch, erst bei 1195 Hz hat sich eine solche wieder ausgebildet. So ist es auch zu verstehen, daß in dem kleinen Frequenzintervall von 1161—1195 Hz eine Phasenverschiebung längs der Knotenlinien von  $180^\circ$  eintritt. Da bei 1195 Hz die Phasenübergänge über die Knotenlinien auf dem Meßkreis  $r = 13$  cm abwechselnd über  $90^\circ$  und  $270^\circ$  gehen und je 2 Knotenlinien (*E*, *F*; *C*, *B*; *G*, *H*) sich zusammenschließen, finden sich in ihrem Verlauf wieder „wahre Knoten“. Ähnliches gilt für die radiale Knotenlinie *A*. Bemerkenswert an dem Phasenverlauf bei 1195 Hz ist noch, daß auf den Meßkreisen  $r = 10$  cm,  $r = 7$  cm,  $r = 4$  cm zwischen  $\vartheta = 180^\circ$  und  $\vartheta = -65^\circ$  bzw. zwischen  $\vartheta = 85^\circ$  und  $\vartheta = 180^\circ$  die Phasen um den Wert  $90^\circ$  schwanken. Es macht sich hier schon

die Entwicklung zur Klangfigur mit einem Knotenkreis und einem Knotendurchmesser bemerkbar; obwohl in diesem Gebiet Linien kleinster Amplitude gut ausgeprägt sind, zeigt die Phasenmessung schon, daß bei höherer Frequenz ein Zusammenschluß der die Inseln am Plattenrand bildenden Knotenlinien zu einer geschlossenen Kurvenform zu erwarten ist.

Fig. 14 (1230 Hz). Wie aus der Fig. 14 hervorgeht, weist die bei 1230 Hz erhaltene Klangfigur nur geringe Abweichungen gegenüber der Chladnischen Klangfigur mit einem Knotenkreis und

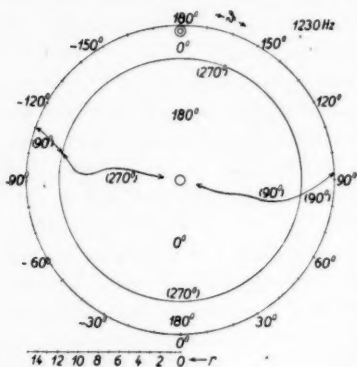


Fig. 14

einem Knotendurchmesser auf. Der Durchmesser ist in seinem Verlauf noch etwas gekrümmt. Daß die beiden den Durchmesser bildenden Knotenradien verschiedene Form aufweisen, läßt auf eine Inhomogenität der Platte an diesen Stellen schließen. Die Amplitudenwerte bei 1230 Hz sind nicht wesentlich größer als die bei 1195 Hz, auch bei einer Frequenzvariation zwischen 1200 und 1300 Hz konnten keine merklich größeren Amplituden beobachtet werden. Die Resonanz macht sich hier also nicht durch

besonders starke Amplituden bemerkbar. Die Phasenuntersuchung ergab, daß der Phasenübergang über die Linie *A*, die nur schwach gekrümmt ist, steil ist, der Phasenwert längs derselben ist einheitlich  $90^\circ$ . Der Phasenübergang über die radiale Linie *D* ist dagegen verhältnismäßig flach, diese Linie ist noch stark gekrümmt; auch ist der Phasenwert längs derselben nicht einheitlich, vom Plattenrand bis zum Schnitt mit der kreisförmigen Linie geht der Übergang über  $90^\circ$ , von dort bis zum Plattenmittelpunkt über  $270^\circ$ . Bei weiterer Frequenzerhöhung dürfte die Krümmung verschwinden und der Phasenübergang auch an dieser Stelle steiler werden. Längs der kreisförmigen Knotenlinie verläuft die Phase einheitlich bei  $270^\circ$ . Die Schnittpunkte der radialen und der kreisförmigen Linien sind nicht scharf ausgebildet, es sind hier vielmehr Übergangsflächen vorhanden.

In den Figg. 15–18 sind die bei der inneren Erregung bei den Frequenzen 575, 640, 1035 und 1230 Hz gefundenen Klangfiguren eingetragen. Es war schon erwähnt worden, daß bei dieser Erregungsstelle die Resonanz mit der aus drei Knotendurchmessern bestehenden

Klangfigur in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert der Eigenfrequenz bei 660 Hz auftritt. Fig. 16 zeigt die Klangfigur, die sich bei 640 Hz ergab. Der wesentliche Unterschied gegenüber der bei der äußeren Erregung bei 640 Hz sich ergebenden Klangfigur (Fig. 7) besteht darin, daß dort eine durch die Belastung im Erregungs-

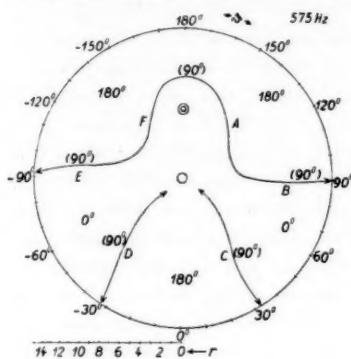


Fig. 15

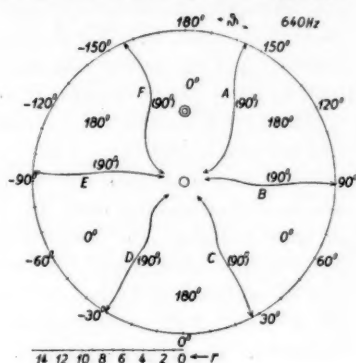


Fig. 16

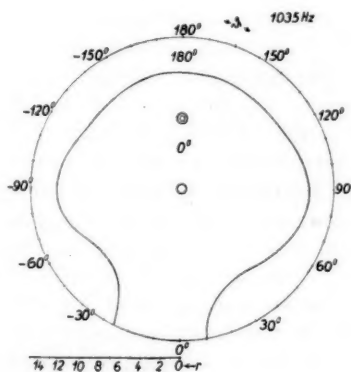


Fig. 17

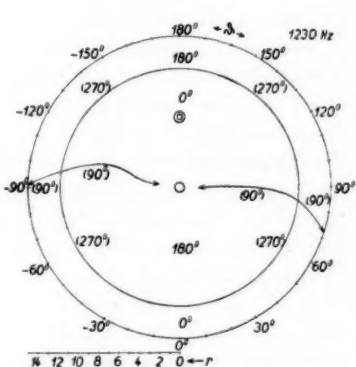


Fig. 18

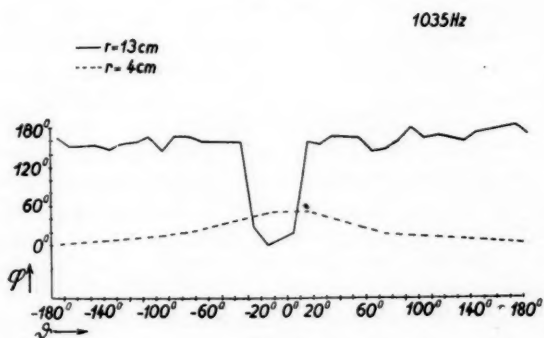
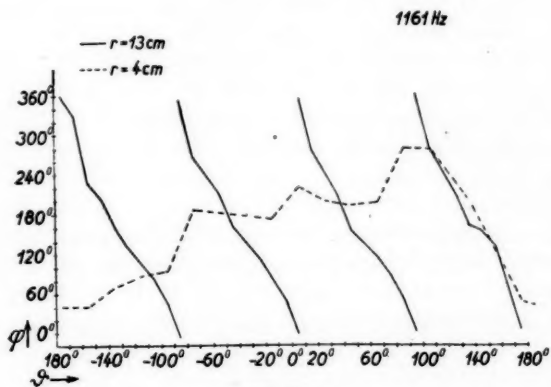
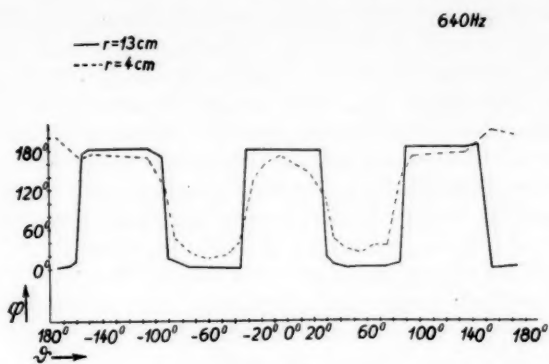
punkt bedingte hyperbelartige Knotenlinie um den Erregungspunkt verläuft, während hier die Knotenlinien alle getrennt zum Plattenmittelpunkt verlaufen. Hier ergibt sich wieder, daß in der Nähe der Resonanzfrequenz (660 Hz) die Phasenübergänge über die Knotenlinien sehr steil sind, ähnlich wie in Fig. 19.

Fig. 15 (575 Hz). — Bei 575 Hz ist die Form der Klangfigur wesentlich verschieden von der, die bei der äußeren Erregung bei

dieser Frequenz auftritt. Dort schiebt sich die durch die Knotenlinie um den Erregungspunkt gebildete Insel bei der Frequenzerniedrigung von 640 Hz auf 575 Hz zum Plattenrand zurück. Hier dagegen haben sich die Knotenlinien *A* und *F*, die bei 640 Hz zum Rand hin verlaufen, bei 575 Hz vom Plattenrand abgelöst und um den Erregungspunkt  $r = 7$  cm,  $\vartheta = 180^\circ$  zusammengeschlossen. Gleichzeitig tritt eine Vereinigung mit den beiden seitlichen Knotenlinien *B* und *E*, die bei 640 Hz einzeln zum Plattenmittelpunkt verlaufen, ein. Die Phasenuntersuchung zeigte, daß eine wesentliche Abflachung der steilen Phasenübergänge über die Knotenlinien bei 640 Hz eingetreten ist. Ein Vergleich der maximalen Amplituden bei 640 und 575 Hz ließ erkennen, daß bei der inneren Erregung die Resonanzfrequenz (660 Hz) in größerer Nähe von 640 Hz liegt als von 575 Hz. Die Amplitudenwerte der Schwingungsbäuche bei 575 Hz sind etwa 4 mal kleiner als die bei 640 Hz gefundenen.

Oberhalb 640 Hz unterscheidet sich die Klangfigurenentwicklung bis 1035 Hz nicht wesentlich von der bei der äußeren Erregung gefundenen. Auch hier schließen sich die einzelnen Knotenlinien zusammen und bilden Inseln am Plattenrand. Erst bei 1035 Hz tritt eine Abweichung auf. Hier schließen sich die Knotenlinien oberhalb 912 Hz zu einer nur auf einer Seite geöffneten, sonst geschlossenen Kurvenform zusammen (Fig. 17). Die einseitige Entwicklung des Klangfigurenbildes bei der äußeren Erregung (Ausbildung einer neuen Insel um den Erregungspunkt zwischen den Frequenzen 912 und 1065 Hz, Figg. 9 u. 10) ist also durch die besondere Lage des Erregungspunktes bedingt. Der Phasenverlauf ist hier auf allen Meßkreisen regelmäßig, wie aus der Fig. 21 hervorgeht. Oberhalb 1035 Hz tritt eine Unterteilung der Knotenlinie zum Plattenrand hin ein. Der Beginn dieser Unterteilung macht sich schon bei 1035 Hz bemerkbar. Zwischen  $\vartheta = -70^\circ$  und  $\vartheta = -20^\circ$  bzw.  $\vartheta = 10^\circ$  und  $\vartheta = 50^\circ$  stülpt sich die Kurve nach innen aus, während sie sich bei  $\vartheta = -90^\circ$  und  $\vartheta = 90^\circ$  zum Plattenrand hin ausbaucht. In ähnlicher Weise wie bei der äußeren Erregung entsteht schließlich bei 1195 Hz eine Klangfigur, die mit der in der Fig. 13 gezeigten im wesentlichen übereinstimmt.

Bei 1230 Hz (Fig. 18) hat sich dann die Chladnische Klangfigur mit 1 Knotenkreis und 1 Knotendurchmesser fast vollständig ausgebildet, lediglich der Durchmesser ist noch etwas gekrümmt, so daß der genaue Wert der Resonanzfrequenz etwas oberhalb von 1230 Hz liegen dürfte. Die Phasenverteilung ist bei dieser Frequenz, wie Fig. 22 zeigt, regelmäßig. Die beiden Knotenradien haben hier im Gegensatz zu der bei der äußeren Erregung bei 1230 Hz sich



ergebenden Schwingungsform durchgehend den Phasenwert  $90^\circ$ . Um festzustellen, wie weit die Form der Klangfiguren von der Struktur der Platte beeinflusst wird, wurde die Lage der Knotenlinien noch bei einer Erregung im Punkt  $r = 14,5$  cm,  $\vartheta = -90^\circ$  bei 640 Hz untersucht. Wenn eine ausgeprägte Strukturrichtung bei der Platte vorhanden wäre, so müßte sich bei dieser Erregung eine von der bei der Erregung im Punkt  $r = 14,5$  cm,  $\vartheta = 180^\circ$  gefundenen Klangfigur wesentlich verschiedene Klangfigur ergeben. Das war nicht

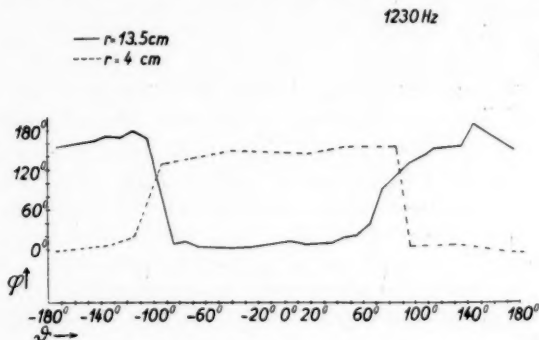


Fig. 22

der Fall. Dies steht mit den Ergebnissen Tammanns und seiner Mitarbeiter in Einklang, aus denen hervorgeht, daß die Anisotropie bei Aluminium nur sehr gering ist.

Die Amplitudenmessung mit Hilfe der auf S. 520 erwähnten Anordnung ergab, daß die Amplitudenwerte in der Nähe von Knotenlinien in der Größenordnung von  $0,25 \mu$  liegen. Die bei 640 Hz in der Nähe der Resonanzfrequenz 660 Hz (innere Erregung) bei den Schwingungsbäuchen auftretenden Amplituden haben etwa den Wert  $15 \mu$ . Wesentlich größer sind die Amplituden bei der Resonanzfrequenz selbst. Diese dürften in der Größenordnung von 100 bis  $200 \mu$  liegen.

#### Zusammenfassung

Es wurden die erzwungenen Schwingungen einer Aluminiumplatte bei punktförmiger exzentrischer Erregung experimentell untersucht. Verwendet wurde eine elektrische Meßmethode. Mit Hilfe von Abtastkondensatoren in einer Schaltung nach der bekannten Methode der „halben Resonanzkurve“ werden Wechselspannungen erzeugt, deren Phasen und Amplituden den Phasen und Amplituden der Schwingungen der jeweils untersuchten Plattenpunkte entsprechen. Eine Kompensation dieser Spannungen mit in Amplitude und Phase



einstellbaren Wechsellspannungen gleicher Frequenz ergibt dann ein Abbild der Änderung der Phase und Amplitude der schwingenden Platte von Punkt zu Punkt. Bei der Messung ergab sich, daß der Phasenübergang über die Knotenlinien nicht sprunghaft, sondern stetig vor sich geht, d. h. schon in größerem Abstand von den Knotenlinien ergeben sich Abweichungen von den Phasen der Schwingungsbäuche. Es sind also keine Knotenlinien im strengen Sinn vorhanden, d. h. Linien absoluter Ruhe, an denen die Phase um  $180^\circ$  unstetig springt. Ferner zeigte sich, daß bei Resonanzfrequenzen die Phasenübergänge über die Knotenlinien wesentlich steiler sind als bei Nichtresonanzfrequenzen. Die Schwingungsform nimmt bei Resonanzen fast den Charakter einer stehenden Welle an. Bei Abweichung von den Resonanzfrequenzen ergeben sich dagegen in steigendem Maße verwaschene Knotenlinien, d. h. Knotenzonen, schließlich nimmt die Schwingungsform fast ganz den Charakter einer fortschreitenden Welle an. Auch ist der Phasenverlauf längs der Linien kleinster Amplitude in diesen Knotenzonen nicht immer einheitlich, d. h. längs dieser Linien kann ein Phasenwechsel von  $90^\circ$  nach  $270^\circ$  eintreten, wenn die Phasenwerte der Schwingungsbäuche mit  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  bezeichnet sind. Dort, wo diese beiden Phasenwerte aufeinanderstoßen, ist die Amplitude der Schwingung so klein, daß eine Messung nicht mehr möglich ist. Ferner wurde noch gefunden, daß durch geringe Belastung der Platte an Stellen großer Amplitude die Formen der Klangfiguren merklich beeinflußt und Resonanzfrequenzen verschoben werden können.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen auf Anregung des des Herrn Prof. Dr. Backhaus, dem ich für diese Anregung und für seine Anteilnahme an der Ausführung zu großem Dank verpflichtet bin. Die Arbeit wurde ausgeführt zuerst am Physikalischen Institut der Universität Greifswald und später am Lehrstuhl für theoretische Elektrotechnik und Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe. Ich danke der Karlsruher Hochschulvereinigung dafür, daß sie Mittel zur Unterstützung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat. Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Überlassung eines Oszillographen. Ferner habe ich Herrn Prof. Dr. Seeliger für manche Hinweise und Ratschläge zu danken, ebenso dem Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns, insbesondere Herrn Prof. Dr. Trendelenburg für die gewährte Unterstützung.

Nowawes bei Potsdam.

(Eingegangen 15. August 1935)

**Über die Stabilität  
des Lenardschen Leuchtzentrums bei Zinksulfid  
Von N. Riehl**

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auer-Gesellschaft)

Über die Stabilität der Phosphoreszenz-Zentren sind bereits eine Anzahl von Untersuchungen veröffentlicht worden. Bei allen bisherigen Arbeiten handelte es sich darum, die Stabilität der Zentren gegenüber irgendwelchen äußeren Einflüssen, wie z. B. Ultraviolettstrahlung,  $\alpha$ -Strahlung usw., festzustellen. Es wurde also untersucht, inwiefern die Phosphoreszenz- bzw. Fluoreszenzfähigkeit durch dauernde Einwirkung der Strahlung zerstört wird. Es sind jedoch bisher noch keinerlei Angaben darüber bekannt, ob das Lenardsche Zentrum an und für sich im Laufe der Zeit *spontan* Veränderungen erfahren kann, ob es also in thermodynamischer Hinsicht ein stabiles, im absoluten Gleichgewicht befindliches Gebilde darstellt oder nicht. Mit dieser Frage beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

Die Versuche sind an Zinksulfid durchgeführt worden. Bekanntlich besitzt geeignet präpariertes Zinksulfid in besonders starkem Maße die Fähigkeit, beim Auftreffen von  $\alpha$ -Strahlen aufzuleuchten. Diese „ $\alpha$ -Strahlensensibilität“ des Zinksulfids hängt vom Reinheitsgrad, von der Glühtemperatur und von anderen Präparationsbedingungen ab. Im Rahmen einer Untersuchung über Zinksulfide wurden nun auch solche Zinksulfidproben auf ihre  $\alpha$ -Strahlensensibilität untersucht, deren Herstellungsdatum um *mehrere Jahre* zurücklag. Hierbei zeigte es sich überraschenderweise, daß bei fast allen diesen älteren Proben im Laufe der Jahre *ein Nachlassen der  $\alpha$ -Strahlensensibilität eingetreten war*. Die Proben wurden nicht etwa am Licht, sondern in absolut dunklen Räumen aufbewahrt und waren auch den atmosphärischen Einflüssen entzogen; die Alterung des Zinksulfides ist hier also nicht etwa auf die bekannte zerstörende Wirkung von Licht und Atmosphärien zurückzuführen. Auch möge hervorgehoben werden, daß das Zinksulfid während der Aufbewahrungszeit völlig frei von radioaktiven Zusätzen war, so daß die Alterung auch nicht durch die bekannte zerstörende Einwirkung von  $\alpha$ -Strahlen verursacht worden ist. Da eine schädigende Wirkung des Lichtes, der radioaktiven Strahlen und der atmosphärischen Einflüsse somit als ausgeschlossen gelten kann, muß angenommen

werden, daß die Veränderung, die an den Zinksulfiden eingetreten ist, einen *spontanen* Charakter hat, daß also innerhalb des Zinksulfides im Laufe der Jahre irgendwelche spontanen Veränderungen des Gitters oder des Leuchtzentrums stattgefunden haben.

Nach den Untersuchungen von Wolf und Riehl<sup>1)</sup> besteht bei verschiedenen Zinksulfidproben zwischen der Erregbarkeit durch  $\alpha$ -Strahlen und der Phosphoreszenzfähigkeit eine weitgehende Parallelität. Wolf und Riehl haben insbesondere gezeigt und konnten sich inzwischen auch durch eine Reihe weiterer Tatsachen davon überzeugen, daß ein großer Teil des von einer radioaktiven Leuchtfarbe ausgesandten Lichtes Phosphoreszenzlicht ist, daß also die  $\alpha$ -Strahlen im Zinksulfid nicht nur eine Fluoreszenz hervorrufen, sondern auch Phosphoreszenz<sup>2)</sup>. Wenn also die  $\alpha$ -Strahlensensibilität der jahrelang aufbewahrten Zinksulfide nachgelassen hat, so muß man annehmen, daß auch die Phosphoreszenzfähigkeit unserer Proben eine Abnahme erfahren hat. Eine solche Phosphoreszenzabnahme ist allerdings nicht ohne weiteres nachzuweisen, denn die Proben wurden seinerzeit nicht auf die absolute aufspeicherbare Lichtsumme geprüft, und es ist daher heute nicht mehr auf direktem Wege feststellbar, ob die Phosphoreszenzfähigkeit der Proben inzwischen nachgelassen hat oder nicht. Dasselbe gilt auch für die Fluoreszenzfähigkeit im filtrierten Ultraviolett.

Tabelle 1

Spontane zeitliche Abnahme der  $\alpha$ -Strahlensensibilität verschiedener Zinksulfide (nach der Höhe der ursprünglichen  $\alpha$ -Strahlensensibilität geordnet)

Ursprüngliche $\alpha$ -Strahlensensibilität in rel. Einheiten	Jetzt noch vorhandene $\alpha$ -Strahlensensibilität in % der ursprünglichen	Zeit der Lagerung in Monaten
165	11	84
160	37	90
130	33	83
130	63	83
130	38	81
80	47,5	75
82	53	53
75	61	78
75	100	48
70	75*	83
60	100	79
60	63	75

1) P. M. Wolf u. N. Riehl, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 581. 1933.

2) Es konnte auch damals nachgewiesen werden, daß diese Phosphoreszenz nicht etwa durch Selbsterregung des Phosphors zustande kommt.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der Messungen über das Nachlassen der  $\alpha$ -Strahlensensibilität zusammengestellt. Man sieht, daß die prozentuale Abnahme der  $\alpha$ -Strahlensensibilität von Probe zu Probe variiert. Irgendein lückenfreier systematischer Gang läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Durch Mittelwertbildung in Kolonne 1 und 2 erhält man jedoch das Resultat, daß diejenigen Zinksulfide durchschnittlich am meisten gealtert sind, die anfänglich die *höchste*  $\alpha$ -Strahlensensibilität hatten.

Bekanntlich erfährt das Zinksulfid unter dem Einfluß der  $\alpha$ -Strahlen ebenfalls eine allmähliche Alterung. Die hier beschriebene spontane Alterung des Zinksulfides wird sich also bei den radioaktiven Leuchtfarben stets der durch  $\alpha$ -Strahlen hervorgerufenen überlagern. Da jedoch die spontane Alterung wesentlich langsamer vor sich geht als die Zerstörung durch  $\alpha$ -Strahlen, so ist dieser Effekt bisher niemals bemerkt worden.

Es wurde weiter noch untersucht, ob auch schon in kürzeren Zeiträumen, etwa im Laufe von einigen Monaten, ein spontanes Nachlassen der  $\alpha$ -Strahlensensibilität zu merken ist. Es zeigte sich jedoch, daß ein solches Nachlassen noch in der Größenordnung der Meßfehler liegt, was nach den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen auch zu erwarten war. Ferner wurde der gegenteilige extreme Versuch gemacht und eine Probe untersucht, deren Alter auf beinahe 20 Jahre zu schätzen ist. Diese Probe hat ihre  $\alpha$ -Strahlensensibilität noch mehr eingebüßt, als die in Tab. 1 angeführten Proben jüngeren Datums, obschon sie in einer dunkelbraunen Flasche gut verschlossen aufbewahrt war. Dieses Resultat bekräftigt weiter das oben mitgeteilte Ergebnis, wonach die Zinksulfidphosphore — wenigstens in bezug auf ihre  $\alpha$ -Strahlensensibilität — im Laufe der Jahre eine spontane Veränderung erfahren.

Aus der neu gefundenen Tatsache der spontanen Alterung ergibt sich, daß ein  $\alpha$ -strahlensensibles Zinksulfid und vermutlich auch jedes andere phosphoreszenzfähige Zinksulfid ein System darstellt, das sich *nicht im thermodynamischen Gleichgewicht* befindet. Es bestanden zunächst besondere Gründe für die Annahme, daß die Erscheinung auf die speziellen kristallchemischen Eigenschaften des Zinksulfides zurückzuführen ist. Bekanntlich kristallisiert nämlich das Zinksulfid in zwei verschiedenen Gittertypen, und zwar einmal als Wurtzit und einmal als Zinkblende. Bei höheren Temperaturen ist das Wurtzitgitter das stabile, bei niedrigen Temperaturen das Zinkblendegitter. Es lag also nahe, anzunehmen, daß das Wurtzitgitter der seinerzeit bei hoher Temperatur hergestellten Zinksulfide beim Lagern bei Zimmertemperatur allmählich in das stabile Zinkblendegitter übergegangen ist. Dies würde die Abnahme der

$\alpha$ -Strahlensensibilität ohne weiteres erklären, denn man weiß, daß die im Wurtzitgitter kristallisierten Zinksulfide eine höhere  $\alpha$ -Strahlensensibilität besitzen, als die im Zinkblendegitter kristallisierten. Auch die Tatsache, daß die besonders hoch  $\alpha$ -strahlensensiblen Zinksulfide besonders stark altern, würde mit dieser Erklärung übereinstimmen. Es wurden daher röntgenographische Untersuchungen an nachweislich im Wurtzitgitter kristallisierten Zinksulfiden und an gealterten Proben durchgeführt. Es ergab sich jedoch nicht der geringste Unterschied zwischen den Aufnahmen an diesen beiden Substanzgruppen. Man muß also annehmen, daß die Zinksulfide, die seinerzeit im Wurtzitgitter kristallisiert waren, auch heute noch ein Wurtzitgitter besitzen. Die Möglichkeit, die neu beobachtete Erscheinung durch eine allmähliche Gitterumwandlung zu erklären, scheidet somit aus. Es muß vielmehr angenommen werden, daß das Phosphoreszenzcentrum des Zinksulfides ein Gebilde darstellt, das nicht im absoluten Gleichgewichtszustande steht.

Die Abnahme der Phosphoreszenzfähigkeit braucht natürlich keine Abnahme der Fluoreszenzfähigkeit im Gefolge zu haben. Die Fluoreszenz, die ja nach R. Tomaschek<sup>1)</sup> von der Phosphoreszenz in ihrem Erregungsmechanismus grundsätzlich verschieden ist, ist nicht in so starkem Maße wie diese an die instabilen Gitterverzerrungen oder Spannungen gebunden und braucht beim Aufheben dieser Spannungen sich nicht zu ändern. Wie bereits erwähnt, scheint die Fluoreszenzfähigkeit unserer alten Zinksulfidproben auch keine nennenswerte Alterung erfahren zu haben. Man hat jedenfalls bei der Betrachtung verschiedener alter und neu hergestellter Zinksulfidproben im filtrierten Ultraviolett keineswegs den Eindruck, als ob die alten Proben durchschnittlich dunkler wären.

Es wäre denkbar, daß die spontane Alterung des Zinksulfides eine gewisse Verwandtschaft mit der Druckzerstörung der Phosphore besitzt, daß also beide Erscheinungen identisch sind und der Unterschied nur darin besteht, daß man durch die Druckwirkung eine solche spontane Alterung beschleunigen kann. Wenn dies der Fall wäre, so müßte die spontane Alterung ebenso leicht durch nachträgliche Erhitzung auf einige Hundert Grad rückgängig zu machen sein, wie das bei der Druckzerstörung der Fall ist. Es wurden daher einige von den spontan gealterten Proben längere Zeit auf 500° erhitzt. Ein gewisser Rückgang war auch zu beobachten, so war z. B. die  $\alpha$ -Strahlensensibilität einer Probe, die vor etwa 10 Jahren den Wert 160 hatte und inzwischen auf 60 zurückgegangen ist, durch das Glühen auf 80 gestiegen. Im Einklang mit den bereits erwähnten Resultaten von Wolf und Riehl ist gleichzeitig auch die Phosphoreszenz angestiegen. Aber die gesamte

1) R. Tomaschek, Über den Phosphoreszenzvorgang, Berlin 1929, S. 128.

spontane Alterung konnte durch das Erhitzen auf  $500^{\circ}$  auch nicht annähernd rückgängig gemacht werden. Es besteht also ein großer Unterschied gegenüber der Druckzerstörung, und man hat keinen Grund anzunehmen, daß die beiden Erscheinungen miteinander verwandt sind<sup>1)</sup>. Die oben erwähnten Regenerierungsversuche bestätigen aber mindestens noch einmal die Existenz der spontanen Alterung an sich, denn ein frisch hergestelltes Zinksulfid erfährt bei einer Erhitzung auf  $500^{\circ}$  keinerlei Veränderungen. Es ist also an den alten Proben etwas vor sich gegangen, was sie von neu hergestellten Zinksulfiden unterscheidet. Es hätte keinen Sinn gehabt, Regenerationsversuche bei noch höherer Temperatur, etwa bei  $1000^{\circ}$  vorzunehmen, denn es ist ja bekannt, daß bei dieser Temperatur eine völlige Neuordnung im Innern des Phosphors eintritt; man würde durch Glühen bei  $1000^{\circ}$  einen völlig neuen Phosphor erzeugen und keine Rückschlüsse mehr auf die ursprüngliche, gealterte Zinksulfidprobe ziehen können.

Die Beobachtung der spontanen Veränderungen ist an einer sehr großen Anzahl von Zinksulfiden verschiedenster Provenienz gemacht worden. Eine Möglichkeit, diese Veränderungen durch irgendwelche sekundären Einflüsse wie Licht, radioaktive Strahlen oder Atmosphärien zu erklären, besteht nicht. Es ist also kaum noch zu bezweifeln, daß das phosphoreszierende Lenardsche Zentrum des Zinksulfides ein Gebilde darstellt, das thermodynamisch nicht im Gleichgewicht ist und daher im Laufe der Zeit spontan seine Struktur verändert. Wenn man bedenkt, daß die *Phosphoreszenzfähigkeit* und  $\alpha$ -Strahlensensibilität von Zinksulfid bekanntlich *um so höher ist, je schneller die Abkühlung nach dem Glühprozeß ist*, so bedeutet die Instabilität der stark phosphoreszenzfähigen Zinksulfide geradezu eine Selbstverständlichkeit. Es handelt sich bei diesen offenbar um „eingefrorene Zustände“ also Zustände, die nicht dem Gleichgewichtszustand bei Zimmertemperatur entsprechen. Die neu beobachtete Instabilität der Zentren entspricht also völlig den präparativen Erfahrungen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Instabilität des Leuchtzentrums nur auf das Zinksulfid beschränkt ist, oder ob sie eine allgemeine, prinzipielle Eigenschaft des Lenardschen Leuchtzentrums darstellt. Hierbei ist folgendes zu bedenken: Es ist eine recht große Anzahl von natürlichen Mineralien bekannt, bei denen eine sicher nachweisbare Phosphoreszenz auftritt. Diese Mineralien sind Systeme,

1) Die Fluoreszenz (Momentanprozeß) wurde durch das Nachglühen überhaupt nicht beeinflusst. Es besteht also auch in dieser Beziehung ein Unterschied gegenüber den Verhältnissen bei der Druckzerstörung.



die bereits Millionen von Jahren gelagert haben und dennoch ihre Phosphoreszenzfähigkeit noch heute besitzen. Es darf also nicht ganz allgemein angenommen werden, daß das Lenardsche Zentrum in jedem Falle im Laufe der Jahre seine Phosphoreszenzfähigkeit verliert. In welchen Fällen kann man denn nun eine spontane Alterung des Zentrums erwarten?

Zur Klärung der Sachlage wurden die Verhältnisse an zwei natürlichen Mineralien untersucht, und zwar an Willemit (Franklin, New Jersey) und Rubin (Ceylon). Beide Mineralien zeigen Phosphoreszenz (bei Rubin ist die Dauer des Nachleuchtens sehr kurz). Erhitzte man die Mineralien auf 1000°, so zeigten sie nach dem Abkühlen durchweg eine Phosphoreszenz, die *sehr viel größer war als die ursprüngliche*<sup>1)</sup>. Es wäre falsch, hieraus den Schluß zu ziehen, daß die Phosphoreszenz der Mineralien im Laufe der Zeit eine Abnahme erfahren hat und nunmehr durch das Glühen regeneriert worden ist. Denn es konnte durch weitere Versuche gezeigt werden, daß die Erhöhung der Phosphoreszenz im Zusammenhang mit der *Abkühlungsgeschwindigkeit* stand. *Je mehr man die Abkühlungsgeschwindigkeit erhöhte, um so stärker wurde die Phosphoreszenz.* Die Mineralien sind bei ihrer Entstehung sicher so langsam abgekühlt, wie es im Laboratorium niemals realisiert werden kann. Die Phosphoreszenz des Minerals ist daher relativ gering. Erhitzt man das Mineral und läßt man es mehr oder weniger schnell abkühlen, so steigt die Phosphoreszenz, und zwar um so mehr, je höher die Abkühlungsgeschwindigkeit ist. (Die geringe Phosphoreszenzfähigkeit der meisten Mineralien liegt also nicht immer nur am störenden Einfluß von Verunreinigungen und auch nicht an der spontanen Alterung, sondern auch an der geringen Abkühlungsgeschwindigkeit bei deren Entstehung.)

Man sieht also, daß bei den Mineralien, die durch extrem langsame Abkühlung entstanden sind, die Phosphoreszenzfähigkeit durchaus noch nicht voll entwickelt ist. Man kann durch Erhitzung und schnelle Abkühlung die Phosphoreszenzfähigkeit noch wesentlich steigern. Diese Systeme, die durch extrem langsame Abkühlung entstanden sind, haben andererseits ihre an sich nur geringe Phosphoreszenzfähigkeit über Jahrtausende hinweg behalten. Bei den von uns untersuchten Zinksulfiden liegen die Verhältnisse ganz

1) Außer Willemit und Rubin wurden auch noch die Mineralien Wernerit, Troostit, Strontianit und Flußpat in derselben Weise behandelt, jedoch zeigten diese Mineralien bei der Erhitzung so starke strukturelle oder chemische Veränderungen (Undurchsichtigerwerden usw.), daß sie für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar waren.

anders. Es handelt sich hier um Systeme, die nach dem Glühprozeß eine sehr schnelle Abkühlung erfahren haben. Ihre Phosphoreszenzfähigkeit und  $\alpha$ -Strahlensensibilität ist hierdurch auf den höchsten Wert getrieben worden. Diese „überzüchteten“ Systeme zeigen nun, wie oben dargelegt, einen recht starken spontanen Rückgang ihrer  $\alpha$ -Strahlensensibilität und wahrscheinlich auch ihrer Phosphoreszenzfähigkeit. Es sieht nicht so aus, als ob dieser Rückgang bis auf den Wert Null fortschreitet. Es hat vielmehr den Anschein, daß die  $\alpha$ -Strahlensensibilität nur bis zu einem gewissen Wert absinkt.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen und Überlegungen können in folgenden Sätzen zusammengefaßt werden: Ein schnell abgekühltes Zinksulfid mit hoher  $\alpha$ -Strahlensensibilität zeigt im Laufe der Zeit eine spontane Abnahme dieser  $\alpha$ -Strahlensensibilität und wahrscheinlich auch der Phosphoreszenz. Es darf jedoch nicht angenommen werden, daß die Phosphoreszenzfähigkeit aller Phosphore im Laufe genügend langer Zeit auf den Nullwert herabsinkt, da das Vorkommen natürlicher phosphoreszenzfähiger Mineralien das Gegenteil beweist. Auch bei dem schnell abgekühlten, hier untersuchten Zinksulfidphosphor scheint die Abnahme der Lumineszenzfähigkeit nicht bis zum Nullwert herabzusinken. Ist der Phosphor durch extrem langsame Abkühlung entstanden, so entsprechen die Zentren nahezu oder vollkommen dem Gleichgewichtszustand. Die aufspeicherbare Lichtsumme ist zwar nur gering, aber die Zentren sind stabil und erfahren mit der Zeit keine Veränderungen. Bildet sich dagegen der Phosphor durch schnelle Abkühlung, wie es meist im Laboratorium und manchmal auch in der Natur der Fall ist, so können „eingefrorene“ Zustände entstehen und eine Instabilität des Zentrums auftreten, die zu einer Rückbildung (Alterung) des Zentrums führen kann.

#### Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Erregbarkeit von Zinksulfid durch  $\alpha$ -Strahlen mit der Zeit eine spontane Abnahme erfährt. Die prozentuale Abnahme der  $\alpha$ -Strahlensensibilität ist am höchsten bei den Zinksulfiden, die am stärksten durch  $\alpha$ -Strahlen erregt werden. Das Leuchtzentrum stellt also in gewissen Fällen (insbesondere bei schnell abgekühlten Phosphoren) ein thermodynamisch instabiles Gebilde dar.

Berlin, Degea-A.-G.

(Eingegangen 8. Oktober 1935)

## **Über Wirkungsquerschnitt und Umladungsquerschnitt des Heliums gegenüber Helium<sup>+</sup>**

**Von Antonio Rostagni**

In zwei in diesen Annalen kürzlich erschienenen Arbeiten<sup>1)</sup> hat F. Wolf Messungen von Wirkungsquerschnitt (WQ.) bzw. Umladungsquerschnitt (UQ.) von  $\text{He}^+$  in He beschrieben. Diese Messungen enthalten jedoch einen Widerspruch, indem, wie der Verf. selbst hervor-gehoben hat, die UQ. größer als die totalen WQ. ausfallen.

Kurz vor dem Erscheinen dieser Arbeiten hatte ich Messungen des Umladungsquerschnitts<sup>2)</sup> bzw. Streu- und totalen Wirkungsquerschnitts<sup>3)</sup> von  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{He}^+$  im eigenen Gas veröffentlicht. Die Resultate von Wolf sind nun von mir in einem weiteren kurzen Bericht<sup>4)</sup>, in der Hoffnung, die obenerwähnte Diskrepanz erklären zu können, diskutiert und mit den meinen verglichen worden: daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Die WQ.-Werte stimmen gut mit den meinen überein; nur war die Meßgenauigkeit in meiner Anordnung beträchtlich höher. Das hat mir erlaubt, den nichtlinearen Aufstieg der WQ.-Kurve von den höheren zu den tieferen Energien näher zu bestimmen, und die Öffnungsabhängigkeit der WQ., die sich der Wolfschen Messung völlig entzogen hat, bei den drei untersuchten Gasen sicher fest-zustellen.

Die UQ.-Werte von Wolf fallen, wie gesagt, höher als die von beiden unabhängig angegebenen WQ. aus; andererseits sind sie um 50% größer als die entsprechend von mir bestimmten UQ.-Werte. Das hat, meines Erachtens, folgende Gründe.

In der Hauptsache unterschätzt Wolf die Länge der Meß-strecke in seiner Quersfeldanordnung, indem er sie der Länge  $l$  des Auffängers gleichsetzt: denn bei der angegebenen Dimensionierung bleiben die elektrischen Feldverhältnisse sicher nicht konstant genug längs des ganzen Auffängers und darüber hinaus, wie der Verf. an-nimmt, um jene Gleichsetzung zu rechtfertigen. Das läßt sich, wie

1) F. Wolf, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 285 u. 627. 1935.

2) A. Rostagni, N. Cim. **12**, S. 134. 1935.

3) A. Rostagni, Atti di Torino **70**, S. 472. 1935.

4) A. Rostagni, La Ricerca scientifica, September 1935.

in der zitierten Notiz näher auseinandergesetzt ist, aus Messungen folgern, die mit meiner Anordnung ausgeführt worden sind.

Ferner wird von Wolf die Sekundärelektronenemission vom Auffänger nicht betrachtet. Nun geht aus meinen früheren Messungen<sup>1)</sup> hervor, daß die Elektronenauslösekoefizienten der Ionen bei kleinen Geschwindigkeiten nicht verschwinden: im Gegenteil scheinen sie unterhalb 30 Volt konstant zu werden. Gerade mit  $\text{He}^+$  sind Werte von  $k$  bis auf 6 Volt herunter von mir direkt gemessen und von der Größenordnung 15% gefunden worden. Wenn auch mit der be-  
rußten Oberfläche des Auffängers von Wolf der Auslösekoefizient kleiner ausfallen wird, so hat man kein Recht zu erwarten, daß dieser Effekt ganz zu vernachlässigen sei.

1) A. Rostagni, Ztschr. f. Phys. 88. S. 55. 1934.

Torino, Istituto di Fisica, 12. Oktober 1935.

(Eingegangen 14. Oktober 1935)

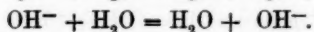
**Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions  
in wäßriger Lösung. I<sup>1)</sup>**

**Von G. Wannier**

(Mit 7 Figuren)

**Kurze Inhaltsangabe**

Es wird in dieser Schrift ein Versuch unternommen, die eigenartige Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in Wasser zu erklären. Sie übertrifft die der anderen Ionen um das 3—5 fache, besitzt aber einen besonders kleinen Temperaturkoeffizienten. Das Wesentliche des Erklärungsversuches besteht darin, daß nicht nur das hydratisierte Ion als Ganzes sich in der Flüssigkeit fortbewegen soll, sondern daß auch vom Ion aus, bzw. zum Ion hin, Protonensprünge stattfinden, die durch die chemischen Gleichungen



beschrieben werden können. Das so durch die Wassermolekeln sich fortpflanzende Proton, bzw. Loch, täuscht dann die besonders große Beweglichkeit des Ions vor. Neben den Übergängen ist dann noch die Frage wichtig, ob und wie sich die Ionen in der Flüssigkeit fortbewegen und drehen können.

Nach einer qualitativen Diskussion dieser Ideen (1. Teil) werden die Übergänge quantenmechanisch an einem Modell untersucht (2. Teil). In der zweiten Frage dagegen wird im Anschluß an die Vorstellungen von Debye gerechnet (3. und 4. Teil). Die Rechnungen führen bezüglich der Temperaturabhängigkeit zu einem vollen Erfolg, während die numerischen Verhältnisse wegen der großen Zahl von Parametern nicht ganz geklärt sind (5. Teil). Endlich gibt die Theorie das Verhältnis der Beweglichkeiten des schweren und des gewöhnlichen Wasserstoffions richtig wieder (6. Teil).

**1. Teil:**

**Einleitung und qualitative Diskussion**

In der Theorie der elektrolytischen Erscheinungen treten bekanntlich im Grenzfall unendlicher Verdünnung besonders einfache Verhältnisse ein. Das ganze elektrische Verhalten der Lösung kann

---

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Basel.

dann dadurch gekennzeichnet werden, daß wir jedem Ion eine Zahl zuweisen, die für dieses und das Lösungsmittel bei gegebener Temperatur charakteristisch ist. Wir nennen sie die Beweglichkeit  $u$ . Sie ist definiert durch

$$(1) \quad v = u \cdot F.$$

Dabei bedeutet  $v$  die Geschwindigkeit des Ions unter dem Einfluß der Feldstärke  $F$ .

Eine streng molekulare Deutung dieser Größe steht noch aus, hingegen hat Richard Lorenz im Jahre 1910 eine halb molekulare Theorie geschaffen, die sich an die Einstein-Smoluchowskische Theorie der Brownschen Bewegung anschließt<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren ist zwar deshalb nicht korrekt, da das Ion von der gleichen Größenordnung ist wie die Molekeln der Flüssigkeit, aber man sollte so immerhin größenordnungsmäßig richtige Resultate erhalten. Für die Beweglichkeit  $u$  erhalten wir so die „Stokessche Formel“

$$u = \frac{e \cdot w}{6 \pi a \eta}.$$

Dabei bedeutet  $e$  das elektrische Elementarquantum,  $w$  die Wertigkeit des Ions,  $a$  der „Ionenradius“ und  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit.

Messen wir, wie üblich, die Beweglichkeit  $A$  im Leitfähigkeitsmaß und die Feldstärke in Volt/cm, so wird

$$(2) \quad A = f \frac{w \cdot e}{6 \pi a \eta} \frac{1}{300}.$$

$f$  bedeutet dabei die Faradaysche Konstante.

Mit dieser Formel als heuristischem Prinzip kann man nun das experimentelle Material sichten; dies ist von H. Ulich durchgeführt worden<sup>2)</sup>. Die Methode war im wesentlichen die, das die Ionenradien aus der Stokesschen Formel berechnet und mit unseren sonstigen Kenntnissen verglichen wurden; besonders eingehend wurde dabei geprüft, ob sie auch wirklich temperaturunabhängig sind, wie man von einer molekularen Größe erwarten sollte. Das reiche Material, das dort zusammengetragen ist, hat ergeben:

1. Die *Stokessche Formel* ist in *nicht wäßrigen Lösungsmitteln* bis auf Abweichungen von wenigen Prozent erfüllt.

1) A. Einstein, Ostwalds Klassiker, Nr. 199; M. v. Smoluchowski, Ostwalds Klassiker, Nr. 207; R. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. 73. S. 252. 1910.

2) H. Ulich, Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie 18, Heft 10.



2. Für anorganische Ionen in wäßriger Lösung nimmt der Ionenradius meist mit der Temperatur zu; immerhin beträgt der Unterschied der Ionenradien zwischen 18 und 100° selten mehr als 20 %.

3. Für zwei Ionen, das  $H^+$  und das  $OH^-$ -Ion in wäßriger Lösung wird die Temperaturabhängigkeit dieses Radius sehr groß, zugleich werden seine numerischen Werte 3—5 mal kleiner als man erwarten sollte. Um diese Tatsache zu illustrieren, sind in Fig. 1 einige Ionenradien als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die anormale Stellung dieser beiden Ionen ist deutlich sichtbar, besonders wenn man bedenkt, daß schon  $Cl^-$  dem Stokeschen Gesetz besonders schlecht gehorcht.

Das Stokessche Gesetz ist also im allgemeinen erfüllt, und eventuelle Abweichungen müssen individuell erklärt werden; dabei wird man wohl im allgemeinen ohne grundsätzliche Änderungen auskommen; nur im letzten Falle besitzt das Gesetz nicht einmal den Wert einer ersten Approximation.

Betrachten wir dieses Resultat ohne Rücksicht auf die Lorenzsche Theorie! Dann ergibt sich für die beiden Ionen eine besonders große, aber mit der Temperatur besonders schwach ansteigende Beweglichkeit<sup>1)</sup>.

Dieses Verhalten wurde von Hantzsch und Caldwell in Zusammenhang gebracht mit der Tatsache, daß diese Ionen Bestandteile des Lösungsmittels, nämlich des Wassers darstellen<sup>2)</sup>. Zur Erklärung nahmen sie an, daß es sich nur zum Teil um einen körperlichen Transport des schwerfälligen Ions durch die Flüssigkeit handle. Sondern es soll der größte Teil der Beweglichkeit davon herrühren, daß die hydratisierten Ionen  $(H_2O)_nH^+$  und  $(H_2O)_nOH^-$

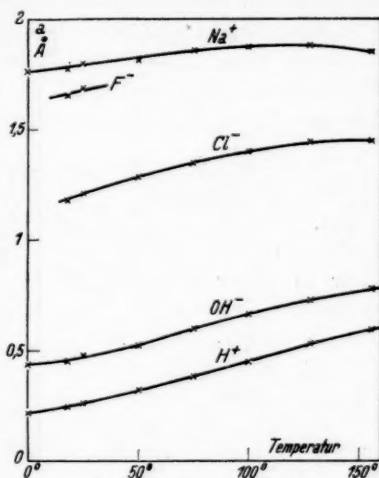
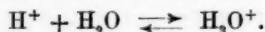


Fig. 1. Ionenradien auf Grund der Stokesschen Formel

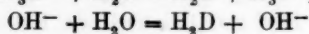
1) Für numerische Werte vgl. 5. Teil.

2) A. Hantzsch u. K. C. Caldwell, Ztschr. f. phys. Chem. 58, S. 575. 1907.

imstande sind, einer benachbarten Wassermolekel (oder einer Gruppe von solchen) ihr überschüssiges Proton abzugeben, bzw. von ihr eines aufzunehmen. Diese Protonensprünge sollen dann durch das angelegte Feld so stark beeinflußt werden, daß ein Protonenstrom in der Feldrichtung entsteht, der diese besonders große Ionenbeweglichkeit vortäuscht. Über den Grad der Hydratisierung haben wir allerdings nur oberflächliche Kenntnis. Nur eines wissen wir mit Bestimmtheit, daß das freie Proton in einer Lösung nicht existenzfähig ist, sondern mit dem Wasser eine Verbindung chemischer Natur eingeht, die zur Bildung des Hydroxoniumions  $\text{H}_3\text{O}^+$  führt<sup>1)</sup>:



Diese Tatsache wurde zuerst aus der kristallinen Identität von  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  und  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf röntgenspektroskopischem Wege bewiesen. Man hat dann auch die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion auf kalorimetrischem Wege abgeschätzt. Kolthoff gibt dafür in seiner Abhandlung<sup>2)</sup> den Wert  $10^{130}$  an, d. h. eine unvorstellbar große Zahl. Was die Annahme höher hydratisierter Gebilde betrifft, so sei hier gleich vorweggenommen, daß die Einführung einer solchen Solvathülle für die vorliegende Theorie keine wesentlich neuen Momente bringt, sondern nur die Größe des Ions und die Zahl seiner sprungfähigen Protonen erhöht. Für die Rechnung sei deshalb angenommen, daß es sich um die klar definierten Typen des Hydroxonium- und Hydroxylions handle,  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Diese Gebilde sollen nun imstande sein, mit ihren Nachbarn Protonen abzutauschen, was durch die beiden chemischen Gleichungen



schematisch zum Ausdruck gebracht werden kann. Die Reaktionen gehen natürlich ohne Wärmetönung vor sich.

Die *Untersuchung dieser Umsetzungen* ist aber nur ein *Teilstück der Theorie*; ebenso wichtig ist die *Frage nach dem Bewegungszustand des Ions und seiner Nachbarmolekeln*; als drittes haben wir endlich den *Einfluß eines angelegten Feldes* auf diese Vorgänge zu betrachten.

Es ist nun zunächst keine sehr ermutigende Tatsache, feststellen zu müssen, daß die beiden Forscher, die sich bisher rechnerisch mit dem Problem beschäftigt haben, in allen drei Punkten

1) I. M. Kolthoff, Rec. Chim. des Pays-Bas. 49. S. 401. 1930. Weitere Literatur vgl. dort.

2) I. M. Kolthoff, a. a. O.

verschiedene Wege gegangen sind<sup>1)</sup>. Als erster hat E. Hückel im Jahre 1928 eine Berechnung durchgeführt. Als Glied der Debye-schen Schule hat er sich vor allem mit der zweiten Frage befaßt und hier die Gleichungen in weitgehender Analogie zur Debyeschen Theorie der Polarisierung von Dipolfüssigkeiten durchgeführt. Für den Übergangsmechanismus, den er nur nebenbei behandelte, nahm er an, daß vor allem die angeregten Protonen daran beteiligt seien, d. h. daß sie die Potentialschwelle „überklettern“. Dies lieferte ihm natürlich eine exponentielle Abhängigkeit der ganzen Beweglichkeit von der Temperatur, die mit der Erfahrung nicht vereinbar ist. Daß daneben auch die benutzte klassische Näherung unbefriedigend ist, sei nur nebenbei erwähnt.

Ein zweiter Berechnungsversuch wurde von R. H. Fowler im Jahre 1933 durchgeführt. Im Gegensatz zu Hückel interessierte er sich vor allem für die mathematische Auswertung der obigen chemischen Gleichungen. Er nahm dabei einen Übergang vom Grundzustand in den Grundzustand an und wertete die Verhältnisse mit einem einfachen Modell quantenmechanisch aus. Für unsere Frage zwei aber führte er ein unbefriedigendes Abschätzungsverfahren durch, so daß er zuletzt ebenfalls unrichtige Temperaturabhängigkeit erhielt. Daß trotz der Gegensätze dieser beiden Arbeiten beide Forscher die richtige Größenordnung erhielten, besagt unter diesen Umständen nicht viel, da sie durch willkürliche Wahl gewisser Modellparameter (Höhe der Potentialschwelle!) immer erreicht werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, eine dritte Version derselben Theorie zu geben. Dabei wollen wir erst in zweiter Linie darauf ausgehen, die Größenordnung zu reproduzieren, da sie aus dem eben angeführten Grunde nicht sehr aufschlußreich ist, sondern wir wollen uns in erster Linie an den eigenartigen Temperaturverlauf halten.

Als erstes stellt sich die Vorfrage: Welchen Wert wollen wir der normalen Beweglichkeit der beiden Ionen beilegen? Zu diesem Zwecke wollen wir beachten, daß die beiden einwertigen Ionen vom Neontypus,  $\text{Na}^+$  und  $\text{F}^-$ , sehr ähnliche Beweglichkeit zeigen, ebenso, wie die beiden Ionen vom Argontypus,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$ .  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  gehören nun beide zum Neontypus, und es ist deshalb a priori anzunehmen, daß ihre Beweglichkeiten denen dieser Ionen ähnlich sind. Da aber für das Fluorion nur unvollständige Angaben zu erhalten waren, so wählte ich für beide das Natrium als Vergleichsion. Ein Vergleich des  $\text{OH}^-$ -Ions mit dem Chlorion scheint mir dagegen

1) E. Hückel, Ztschr. f. Elektrochem. **34**, S. 546. 1928; J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. of chem. Phys. **1**, S. 515. 1933.

durch keinerlei Argumente gestützt werden zu können. Wir nehmen also an, daß die beiden Ionen, abgesehen von ihrer Unbeständigkeit,

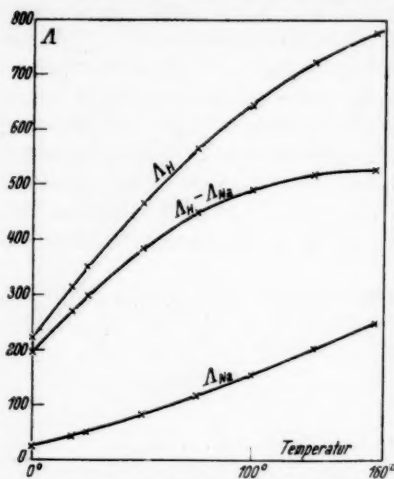


Fig. 2. Beweglichkeit des Wasserstoff- und Natriumions

dem Natriumion weitgehend ähnlich sind und deshalb dieselbe Beweglichkeit besitzen. Die beiden anormalen Beweglichkeiten, die wir theoretisch zu deuten haben, sind somit  $\Lambda_H - \Lambda_{Na}$  und  $\Lambda_{OH} - \Lambda_{Na}$ . Sie wachsen so stark verzögert, daß schon unterhalb 200° eine Abnahme nicht ausgeschlossen ist (vgl. Figg. 2 und 3). Dies zeigt einerseits, daß sie keinen Boltzmannfaktor enthalten können, und andererseits, daß die Fowlersche Rechnung mit ihrer fallenden Temperaturabhängigkeit vielleicht doch gewisse richtige Elemente enthält.

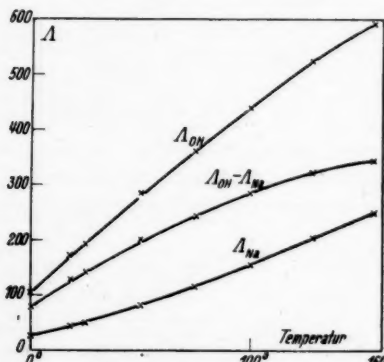


Fig. 3. Beweglichkeit des Hydroxyl- und Natriumions

Nun zur Diskussion der Protonensprünge. Wir wissen aus dem Bandenspektrum, daß die Wassermolekel nahezu ein reguläres Tetraeder bildet, in dessen Zentrum sich der Sauerstoffkern befindet und von dem zwei Ecken durch Protonen besetzt sind<sup>1)</sup>. Ebenso wissen wir, daß die Struktur von  $H_3O^+$  und  $OH^-$  von diesem Grundtypus nur wenig abweicht, so daß z. B. das dritte Proton in  $H_3O^+$  eine dritte Ecke des Tetraeders belegen wird. Von hier bis zur

Annahme, daß in den vier Ecken des Tetraeders besonders dichte Elektronenwolken sich befinden, die für die Protonen als Potentiallöcher wirken, ist nur ein kleiner Schritt. Von diesem Gesichtspunkt

1) K. Mecke, Phys Ztschr. 30. S. 907. 1929 und 33. S. 833. 1932.

aus besitzt  $\text{H}_3\text{O}^+$  ein Loch und drei Protonen,  $\text{H}_2\text{O}$  zwei Löcher und zwei Protonen und  $\text{OH}^-$  drei Löcher und ein Proton. Diese Auffassung bietet den Vorteil, die Rechnung stark zu vereinfachen, da  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  dann Spiegelbilder voneinander sind: Während für  $\text{H}_3\text{O}^+$  das überschüssige Proton von Molekel zu Molekel wandert, ist es bei  $\text{OH}^-$  das überschüssige Loch, das durch Protonen benachbarter Wassermolekeln beständig aufgefüllt wird und so eine ähnliche Wanderung durch die Flüssigkeit vollzieht. Wegen dieser Spiegelbildlichkeit kann eine explizite Erwähnung des  $\text{OH}^-$ -Ions oft unterbleiben.

Eine für eine chemische Umsetzung vom oben beschriebenen Typus günstige Konfiguration entsteht dann, wenn ein Proton von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und das Loch einer Wassermolekel sich sehr stark nähern (oder auch ein Proton von  $\text{H}_2\text{O}$  und ein Loch von  $\text{OH}^-$ ). Für das springende Proton liegen dabei völlig symmetrische Verhältnisse vor. Es springt von der einen Wassermolekel zur andern bzw. von einem OH-Rest zum andern. Für Hückel, der eine Überwindung der Potentialschwelle mit Hilfe der Temperaturbewegung annimmt, ist diese Tatsache nicht wesentlich; und doch muß sie wesentlich sein, denn die Leitfähigkeit des reinen Wassers, bei der zu unseren Protonensprüngen noch der asymmetrische Dissoziationssprung hinzukommt, ist größenordnungsmäßig kleiner und zeigt deutlich exponentielle Temperaturabhängigkeit<sup>1)</sup>. Wir können dies aber durch folgende quantenmechanische Betrachtung deuten (vgl. Fig. 4). Die Übergangswahrscheinlichkeit durch eine Potentialbarriere nimmt nur dann bedeutende Werte an, wenn die Energieniveaus auf beiden Seiten ungefähr gleich hoch sind. Im symmetrischen Fall trifft dies für die beiden Grundniveaus zu, und deshalb spielen die Übergänge zwischen diesen die ausschlaggebende Rolle. Die Übergänge zwischen höheren Zuständen haben daneben trotz der kleineren Übergangszeit keine Bedeutung, da die Zahl der dort befindlichen Protonen bei gewöhnlicher Temperatur viel zu gering ist. Im asymmetrischen

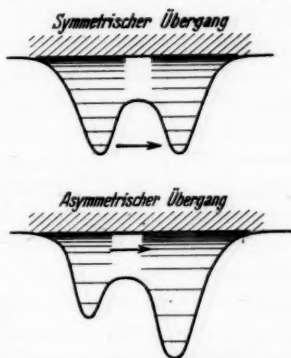


Fig. 4. Qualitativer Unterschied zwischen symmetrischem und asymmetrischem Übergang

1) Für numerische Daten vgl.: F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, Ztschr. f. phys. Chem. 14. S. 317. 1894. Oder auch Wied. Ann. 53. S. 209. 1894.

Fälle dagegen muß der erste Prozeß völlig wegfallen, und die Übergänge finden in den eng benachbarten oberen Zuständen statt. Die Zahl der dort befindlichen Protonen hängt aber exponentiell von der Temperatur ab, und dies hat natürlich sofort eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zur Folge. Es handelt sich also um einen grundsätzlichen Unterschied dieser beiden Erscheinungen. Wir können uns also darauf beschränken, den *Übergang vom Grundzustand in den Grundzustand unter Durchdringung der Potentialschwelle* zu untersuchen.

Während bei den Übergängen eine eindeutige Fragestellung vorlag, ist das Problem, von welcher Art der Bewegungszustand eines Ions und der umgebenden Wassermolekeln ist, bedeutend schwieriger. Eine wirkliche Lösung scheint zur Stunde noch nicht möglich, hingegen ist von Debye mit Erfolg ein Weg beschritten worden, der die Schwierigkeit umgeht, indem er eine Eigenschaft der Flüssigkeit — die Viskosität — als gegeben annimmt und andere Eigenschaften in einer pseudomolekularen Theorie darauf zurückführt. Dies wird praktisch so durchgeführt, daß man die Elementarpartikeln Brownsche Bewegungen in einem Medium ausführen läßt, dessen Zähigkeit bekannt ist. Wenn wir dies unter Ausdehnung der Lorentzschen Hypothese auch auf die Rotation der Ionen anwenden wollen, so müssen wir vorerst gewiß sein, daß die Annahme der „völligen Inkonsistenz“ der Bewegung für diese zulässig ist. Fowles hat nämlich im Gegenteil angenommen, daß die Ionen wie Gasmolekeln regelmäßig rotieren, was einen ganz bedeutenden Unterschied in der Rechnung bedeutet. Andererseits wäre wiederum denkbar, daß unser Ion nicht den vollen Energiegehalt der Gasmolekel und der Brownschen Partikel besitzt, da dieser Freiheitsgrad bei kristallinen Gebilden völlig einschlüft. — Eine Klärung dieser Fragen kann erst durch eine umfassende Theorie des flüssigen Zustandes, *die das Problem der Viskosität in den Vordergrund stellt*, gelöst werden. Bis dahin ist der Anschluß an die Debyesche Vorstellungswelt wohl das Klügste, was man tun kann. Der große Erfolg, der damit auf anderen Gebieten errungen wurde, ist uns dann eine gewisse Garantie, daß wir damit nicht völlig in die Irre gehen. *Das betrachtete Ion soll also sowohl bezüglich seiner Translation als auch seiner Rotation eine völlig inkonsistente Brownsche Bewegung ausführen.* Wenn es sich in Wirklichkeit um die Drehung eines größeren, das Ion umschließenden Gebildes handeln sollte, so ergäbe das keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. Hingegen schließt das starke, vom Ion ausgehende Feld eine solche freie Beweglichkeit für die umgebenden Wassermolekeln aus, wie



H. Sack in seiner Theorie der Ionensättigung eingehend dargestellt hat<sup>1)</sup>. Da für die Anhänger einer „flüssigen Kristall“-theorie dies ohnehin eine Selbstverständlichkeit ist, so dürfte über diesen Punkt keine Kontroverse entstehen. — Es ist natürlich ohne weiteres klar, daß ein solcher Entscheid quantenmechanische Methoden ausschließt, da in der Quantenmechanik für eine „molekulare“ Größe, die Viskosität heißt, natürlich kein Platz ist. Immerhin hat Debye gezeigt, daß auf diesem Gebiete klassische Methoden möglich sind, indem er im statischen Falle (wo die Viskosität nicht eingeht) die elektrische Polarisation auf beide Arten berechnete und nur einen Unterschied von 1,5% erhielt. Die Einführung der Viskosität dagegen ist ein Schritt, für den keinerlei theoretische Fehlerabschätzungen vorliegen<sup>2)</sup>.

Die dritte Frage, welche noch zu behandeln ist, ist die, *in welcher Weise das angelegte Feld auf die hier betrachteten Vorgänge einwirkt*. Es wäre einerseits möglich, daß es auf die Protonensprünge so einwirkt, daß Sprünge in Richtung des Feldes häufiger sind als gegen dieses (Fowler). Es kann aber andererseits auch die Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ , die natürlich ein elektrisches Moment besitzen, so orientieren, daß die Protonen in Richtung des Feldes und die Löcher gegen dieses weisen (Hückel). Es resultiert dann ein Protonenstrom in Richtung des Feldes aus dieser Annahme, selbst wenn die Protonen bei ihren Sprüngen keinerlei Richtung bevorzugen sollten<sup>3)</sup>. Zur Lösung der Frage ist für uns *keine neue Hypothese notwendig, sondern sie ist das Ergebnis der Rechnung*. Sie wird ergeben, daß die Orientierung der Ionen für den Vorgang als ausschlaggebend zu betrachten ist.

Die Folgen der hier entwickelten Vorstellungen sollen nun in den *nächsten drei Abschnitten rechnerisch* untersucht werden, die *allgemeine Diskussion* aber wollen wir nachher im 5. Teile wieder aufnehmen.

## 2. Teil:

### Untersuchung des Übergangsmechanismus

Wir haben schon im ersten Teil die Protonensprünge qualitativ untersucht, und es bleibt uns nun die Aufgabe, den Vorgang an

1) Phys. Ztschr. 27. S. 206. 1926 und 28. S. 199. 1927. Noch empfehlenswerter ist die Darstellung in: P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929. S. 128 ff.

2) P. Debye u. H. Sack, Handb. d. Radiologie. Bd. VI. §§ 6, 7, 8. 1934.

3) Eine Orientierung der Wassermolekeln kommt dagegen nicht in Frage, da das Feld des Ions so stark ist, daß die Molekeln auf andere Felder nicht mehr ansprechen können.

einem sinnvollen Modell durchzurechnen. Wenn wir dabei mehr als allgemeine Merkmale wollen, so ist seine Wahl nicht belanglos. Wir wählen deshalb am besten für jede Gleichgewichtslage ein parabolisches Loch, dessen Steilheit aus dem Infrarotspektrum abgeschätzt werden kann. Dadurch ist dann, wie Fig. 5 zeigt, die Höhe der Potentialschwelle bestimmt, im Gegensatz zur üblichen

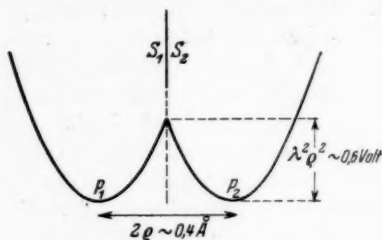


Fig. 5. Modell  
zur Berechnung der Protonensprünge

Berechnung der gewünschten Größen ziemlich belanglos; denn bei den Abständen, die uns interessieren, ist die Höhe der Schwelle 10–15mal kleiner als die Ionisationsenergie des Wassers<sup>1)</sup>, die nach Kolthoff ungefähr 8 Volt beträgt. — Um dieses Modell dreidimensional zu machen, führen wir die Ebene ein, die auf der Strecke  $P_1 P_2$  senkrecht steht und sie halbiert. Dadurch entstehen zwei Halbräume  $S_1$  und  $S_2$ , von denen jeder ein Loch enthält. Innerhalb dieser Teilräume ergänzen wir nun das Feld kugelsymmetrisch. Bezeichnen wir also mit  $r_1$  den Abstand von  $P_1$ , und mit  $r_2$  den Abstand von  $P_2$ , so erhalten wir für die potentielle Energie  $V$ :

$$(3) \quad \begin{cases} V = V_1 = \lambda^2 r_1^2 & \text{in } S_1, \\ V = V_2 = \lambda^2 r_2^2 & \text{in } S_2. \end{cases}$$

Bezeichnen wir mit  $m$  die Masse des Protons und mit  $c$  die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich die zu  $\lambda$  gehörige infrarote Grundschwingung  $\nu$  aus der Formel

$$\lambda = \sqrt{2m\pi} \cdot c \cdot \nu$$

oder numerisch

$$\lambda = 0,1717 \cdot \nu \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{-1},$$

$$\lambda = 0,001361 \cdot \nu \text{ Volt}^{1/2} \text{ ÅE}^{-1}.$$

Wir haben sie natürlich mit der Valenzschwingung 3830 des

1) Vgl. I. M. Kolthoff, a. a. O.

Infrarotspektrums zu identifizieren<sup>1)</sup>. Doch ist zu bedenken, daß bei der Annäherung der beiden Löcher erhebliche Deformationen eintreten können. Wir werden dabei mit einem geringeren Werte von  $\nu$  rechnen dürfen, besonders da die Schwelle des Modells schon ohnehin sehr spitz und steil ist, wenn wir ihr den vollen Wert  $\lambda^2 \varrho^2$  beilegen. So ergibt sich beispielsweise aus den Werten, die man gefühlsmäßig für  $\nu$  und  $\varrho$  wählen würde

$$\nu = 3000 \text{ cm}^{-1},$$

$$\varrho = 0,3 \text{ \AA E},$$

für die Potentialschwelle der Wert

$$\lambda^2 \varrho^2 = 1,5 \text{ Volt.}$$

Aus unserer Rechnung hingegen wird sich für  $\nu = 3000$  ein Wert von der Größenordnung  $\varrho_0 = 0,18 \text{ \AA E}$  als Minimalwert ergeben. Das liefert

$$\lambda^2 \varrho_0^2 = 0,55 \text{ Volt.}$$

Weiter haben wir das angelegte Feld als Störung in den Energieoperator einzuführen. Wir führen dazu eine  $z$ -Achse ein, die in dessen Richtung weist und deren Ursprung auf der Potentialschwelle, d. h. im Mittelpunkt der Strecke  $P_1 P_2$  sich befindet. Den Winkel, den diese Achse mit  $P_1 P_2$  bildet, bezeichnen wir mit  $\mathcal{J}$ . Weiter bezeichnen wir mit  $\mathcal{E}$  den Wert des sogen. inneren Feldes. Es ist bekanntlich mit der angelegten Feldstärke  $F$  verknüpft durch die Beziehung

$$(4) \quad \mathcal{E} = \frac{D + 2}{3 \cdot 300} F.$$

Dabei bedeutet  $D$  die Dielektrizitätskonstante des Wassers und der Divisor 300 kommt von der Tatsache, daß  $F$  in Volt/cm gegeben sein soll<sup>2)</sup>.

Ein dritter Term wurde auf Anraten von Peierls eingeführt. Die bisherigen Terme ergeben nämlich ein „Linienspektrum“ im strengen Sinne des Wortes, d. h. eine diskrete Folge von Energiestufen. Nun besitzen aber alle Spektrallinien eine Dopplerbreite, die sich schon bei den Energietermen fühlbar machen muß, da die Translationsenergie der Molekel kontinuierlich verteilt ist. Nun wissen wir allerdings über die kinetische Energie der Flüssigkeitsmolekeln nicht viel; das einzige, was wir sicher sagen können, ist, daß sie nicht größer ist als bei Gasen. Wenn nun ein Proton einen Sprung ausführt von einer Molekel zur anderen und die Energien der beiden sind nicht gleich groß, so

1) Vgl. K. Mecke, a. a. O.

2) Zur Diskussion der Gleichung vgl. P. Debye u. H. Sack, a. a. O., S. 71.

ist auch der auf das Proton entfallende Anteil in beiden Lagen etwas verschieden, was nach unseren allgemeinen Kenntnissen einen Übergang erschwert. Integriert man nun über diesen Energieanteil, so kann auf diese Weise eine völlig neue Art von Übergang entstehen, nämlich der Übergang ins kontinuierliche Spektrum. Nun ist allerdings zu bedenken, daß die Breite dieser Energiestufen nicht sehr groß sein wird, so daß das Resultat durchaus nicht a priori feststeht. Wir wollen deshalb das Problem durch die Rechnung entscheiden. Wir bezeichnen mit  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  den Anteil des Protons an der kinetischen Energie seiner Träger und führen sie in den Energieoperator ein.

Als letzten Anteil haben wir natürlich noch die kinetische Eigenenergie einzuführen, die nicht als potentielle Energie angesetzt werden kann. Ihr Wert ist nach Schrödinger  $-\frac{1}{x^2} \Delta$ , wo  $x^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$  und  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ . Dabei stellt  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\hbar$  den durch  $2\pi$  dividierten Betrag desselben, und  $m$  die Masse des Protons vor. Dies liefert für  $x$  den Wert:

$$x = 1,749 \cdot 10^{15} \text{ erg}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}.$$

Setzen wir nun alle diese Bestandteile zusammen, so erhalten wir für den Energieoperator folgenden Ausdruck:

$$(5) \quad \begin{cases} H = -\frac{1}{x^2} \Delta + V_1 - e \mathcal{E} z + \varepsilon_1 & \text{in } S_1, \\ H = -\frac{1}{x^2} \Delta + V_2 - e \mathcal{E} z + \varepsilon_2 & \text{in } S_2. \end{cases}$$

Wir nennen  $\Phi$  die Wellenfunktion, die diesem Operator entspricht. Sie genügt der Gleichung

$$(6) \quad H \Phi - i \hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0.$$

Wir benützen das Bornsche Näherungsverfahren, d. h. wir betrachten nicht nur die beiden letzten Terme, sondern auch die Wechselwirkung der beiden Potentiallöcher als Störung<sup>2)</sup>. Als ungestörtes Problem haben wir also die beiden Gleichungen zu betrachten:

$$(7) \quad \begin{cases} \left( -\frac{1}{x^2} \Delta + V_1 \right) \psi_1 = E \psi_1, \\ \left( -\frac{1}{x^2} \Delta + V_2 \right) \psi_2 = E \psi_2. \end{cases}$$

1) Es sei übrigens darauf aufmerksam gemacht, daß die beiden letzten Glieder nur beigelegt wurden, um ihre Wirkung zu diskutieren; wenn man sie sofort vernachlässigt, erhält man dasselbe Resultat auf einfacherem Wege.

2) Vgl. z. B. M. Born, Ztschr. f. Phys. 58. S. 306. 1929.

Da wir uns auf Übergänge vom Grundzustand in den Grundzustand beschränken, so ist die Lösung dieser Gleichungen:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{\lambda}{x}, \\ \psi_1 = \frac{\alpha}{r_1} e^{-\frac{\pi \lambda r_1^2}{2}}, \\ \psi_2 = \frac{\alpha}{r_2} e^{-\frac{\pi \lambda r_2^2}{2}}, \\ \alpha^2 = \sqrt{\frac{x \lambda}{4 \pi^3}}. \end{array} \right.$$

Für die Lösung der Gl. (6) setzen wir folgende Form an:

$$(9) \quad \Phi = [a(t) \psi_1 + b(t) \psi_2] e^{-\frac{i \left( E_0 + \frac{1}{2} (e_1 + e_2) \right) t}{\hbar}}.$$

Unsere Aufgabe ist es nun, die Werte von  $a$  und  $b$  als Funktionen der Zeit zu bestimmen, wenn sie zu einer Zeit  $t = 0$  gegeben sind. Zu diesem Zeitpunkt soll das Proton mit Sicherheit der einen Molekel angehören, d. h.

$$a(0) = 1; \quad b(0) = 0.$$

Dabei wollen wir auch feststellen, daß die physikalisch bedeutsame Größe  $\Phi \bar{\Phi}$  sein wird. Wir können demnach die Rechnungen vereinfachen, indem wir alle  $a$  und  $b$  gemeinsamen imaginären Exponentiellen fortlaufend aus der Rechnung entfernen.

Für  $a$  und  $b$  liefert (6) zwei verschiedene Gleichungen in den beiden Halbräumen  $S_1$  und  $S_2$ . In  $S_1$  wird

$$b(V_1 - V_2) \psi_2 + \left( \frac{e_1 - e_2}{2} - e \mathfrak{E} z \right) (a \psi_1 + b \psi_2) - i \hbar (\dot{a} \psi_1 + \dot{b} \psi_2) = 0;$$

in  $S_2$  dagegen:

$$a(V_2 - V_1) \psi_1 + \left( \frac{e_2 - e_1}{2} - e \mathfrak{E} z \right) (a \psi_1 + b \psi_2) - i \hbar (\dot{a} \psi_1 + \dot{b} \psi_2) = 0.$$

Die Rechnung wird nun so durchgeführt, daß die beiden Gleichungen mit  $\psi_1$  multipliziert, über ihren Halbraum integriert, und dann die beiden Teilstücke zusammengefügt werden. Dasselbe Verfahren wird dann nach Multiplikation mit  $\psi_2$  wiederholt. Wir erhalten so zwei gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung in  $a$  und  $b$ . Man kann sie mit Hilfe der eben gemachten Bemerkung über imaginäre Exponentielle auf die Form bringen:

$$(10) \quad \begin{cases} i \hbar \dot{a} + i \hbar S \dot{b} + U b - s a = 0, \\ i \hbar \dot{b} + i \hbar S \dot{a} + U a + s b = 0. \end{cases}$$

Dabei ist

$$U = \int_{S_2} (V_1 - V_2) \psi_1 \psi_2 d\tau,$$

$$S = \int_{S_1 + S_2} \psi_1 \psi_2 d\tau,$$

$$s = \frac{e_1 - e_2}{2} + e \mathfrak{E} \varrho \cos \vartheta.$$

Das letzte Glied von  $s$  ergibt sich auf Grund der Beziehungen

$$\int_{s_1+s_2} z \psi_2^2 d\tau = - \int_{s_1+s_2} z \psi_1^2 d\tau = q \cos \vartheta.$$

Wir untersuchen nun die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\Phi \bar{\Phi}$ ; dabei beachten wir, daß der Zustand  $\psi_1 \psi_2$  einer gleichen Wahrscheinlichkeit für die beiden Gleichgewichtslagen 1 und 2 entspricht. Die Wahrscheinlichkeiten, das Proton an diesen beiden Orten zu treffen, sind darum gegeben durch

$$W_1 = a \bar{a} + \frac{1}{2} (a \bar{b} + b \bar{a}) S,$$

$$W_2 = b \bar{b} + \frac{1}{2} (a \bar{b} + b \bar{a}) S,$$

d. h.

$$(11) \quad \begin{cases} W_1 = \frac{s^2}{U^2 + s^2} + \frac{U^2}{U^2 + s^2} \cos^2 \frac{\sqrt{U^2 + s^2} \cdot t}{\hbar} - \frac{U s S}{U^2 + s^2} \sin^2 \frac{\sqrt{U^2 + s^2} \cdot t}{\hbar}, \\ W_2 = \left( \frac{U^2}{U^2 + s^2} + \frac{U s S}{U^2 + s^2} \right) \sin^2 \frac{\sqrt{U^2 + s^2} \cdot t}{\hbar}. \end{cases}$$

Um den Inhalt von Gl. (11) etwas näher zu bringen, sei darauf hingewiesen, daß sie sowohl die von Fowler angegebenen Gleichungen, als auch die bekannten Gleichungen der Radioaktivität als Spezialfall enthält. Schreiben wir nämlich:

$$s = e \mathcal{E} q \cos \vartheta \ll U,$$

so erhalten wir das Resultat, wie es aus Fowlers Gl. (16) nach kurzer Rechnung sich ergibt<sup>1)</sup>. Schreiben wir aber umgekehrt:

$$U \ll s = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2},$$

$$S = 0,$$

so ist die zweite Gleichung von (11) mit der radioaktiven Gleichung, wie sie z. B. in Diracs Quantum Mechanics steht, identisch<sup>2)</sup>. Durch Integration über  $s$  ergibt sich dann, wie dort gezeigt wird, daß  $W_2$  linear mit der Zeit zunimmt. Ein solches „Strömen“ von Protonen aus ihren ursprünglichen Löchern sieht zwar auch für den gegenwärtigen Fall sehr verführerisch aus; dies darf uns aber nicht verleiten, dieses Strömen unter falschen physikalischen Voraussetzungen zu erzwingen. Eine genauere Betrachtung zeigt im Gegenteil, daß die Übergangserscheinung, wie Fowler annahm, vom diskreten Typus ist. Um dies zu erhärten, haben wir die drei Ausdrücke  $s$ ,  $U$  und  $S$  zu untersuchen. Da wir die beiden letzteren später noch benötigen werden, so wollen wir für sie gerade die genaue Auswertung vornehmen; sie erfolgt in elliptischen Koordinaten, die definiert sind durch

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2 \varrho},$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2 \varrho}.$$

1) J. D. Bernal u. R. H. Fowler, a. a. O., S. 543.

2) P. A. M. Dirac, Quantum Mechanics, S. 169 ff.



Als dritte Koordinate benützen wir das Azimut  $\varphi$  um die Gerade durch  $P_1$  und  $P_2$ . Da keine unserer Modellgrößen vom Azimut abhängt, so ist diese Integration unmittelbar. Der ganze Raum wird deshalb auf einen viereckigen Streifen der  $\xi, \eta$ -Ebene abgebildet, der durch die Ungleichungen

$$\begin{aligned} 1 &\leq \xi < \infty \\ -1 &\leq \eta \leq +1 \end{aligned}$$

beschrieben wird. Für das Volumenelement ergibt sich der Ausdruck:

$$d\tau = \varrho r_1 r_2 d\xi d\eta d\varphi.$$

Da dieses Produkt gerade die Nenner von (8) aufhebt, so ist eine explizite Auswertung der Integrale möglich. Wir erhalten:

$$S = \sqrt{\frac{\pi}{4\pi\lambda\varrho^2}} \operatorname{erf} \sqrt{\pi\lambda\varrho^2} (1 - \operatorname{erf} \sqrt{\pi\lambda\varrho^2})^{-1},$$

$$U = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\pi^2\varrho^2}} (1 - e^{-\pi\lambda\varrho^2}) e^{-\pi\lambda\varrho^2}.$$

Da  $1 - \operatorname{erf} x \sim \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}x}$ , so nehmen beide Ausdrücke in erster Linie exponentiell mit dem Abstand ab; alles andere dagegen ist eine Folge des gewählten Modells. Um ihre Größenordnung abzuschätzen, müssen wir natürlich zu den numerischen Resultaten des V. Teiles greifen. Es ergibt sich dort

$$t^* = \frac{k}{8U} \sim 10^{-13} \text{ sec},$$

$$U \sim 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ Volt}.$$

Aus diesem Werte ergibt sich zunächst die Berechtigung des Born-Diracschen Approximationsverfahrens, da die Wechselwirkungsenergie  $U$  100mal kleiner als die ungestörten Termdifferenzen  $2\lambda/\pi$  ist. Weiter haben wir nun diese Größe mit  $\varepsilon$  zu vergleichen. Die kinetische Translationsenergie einer Flüssigkeitsmolekel beträgt allerhöchstens  $3/2 kT$ . Der Anteil, der dabei von einem Proton aufzubringen ist, beträgt ein Achtzehntel;  $\varepsilon$  selbst aber ist nach Definition höchstens die Hälfte dieses Betrages:

$$\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{18} \cdot \frac{3}{2} kT \sim 10^{-3} \text{ Volt}^2.$$

Es scheint also, daß  $U$ , wenn auch mit knappem Vorsprung, das Rennen gewonnen hat. Auf jeden Fall können wir  $\varepsilon^2$  gegenüber  $U^2$  vernachlässigen, da diese beiden sich schon wie 1:25 verhalten. Es bleibt dann  $\varepsilon$  nur an zwei

$$1) \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

2) Die Rotationsenergie der Molekel darf nicht in Rechnung gestellt werden, da sie diskret ist.

3) Der zweite Teil von  $\varepsilon$ , der Ausdruck  $e\mathcal{E}\varrho \cos \vartheta$ , fällt daneben nicht in Betracht, da er viel kleiner, nämlich nur von der Größenordnung  $10^{-6}$  Volt ist.

Stellen in Gl. (11) stehen, wo es linear eingeht. Wenn wir aber dort über  $\epsilon$  mitteln, so bleibt nur der zweite Bestandteil  $e \mathcal{E} q \cos \vartheta$  übrig, da der erste ebenso oft positive wie negative Werte annehmen kann.

Wir setzen abkürzungs halber:

$$\frac{e \mathcal{E} q S}{U} = q \cdot F,$$

dann wird:

$$(12) \quad \begin{cases} W_1 = \cos^2 \frac{U t}{\hbar} - q \cdot F \cdot \cos \vartheta \cdot \sin^2 \frac{U t}{\hbar}, \\ W_2 = (1 + q \cdot F \cdot \cos \vartheta) \sin^2 \frac{U t}{\hbar}. \end{cases}$$

Das Resultat der quantenmechanischen Berechnungen kann also auf zwei Größen zurückgeführt werden, auf die Größen  $q$  und  $U$ . Die Bedeutung von  $q$  wird sofort klar, wenn wir (12) über die Zeit mitteln:

$$(12a) \quad \begin{cases} \overline{W}_1 = \frac{1}{2} (1 - q \cdot F \cdot \cos \vartheta), \\ \overline{W}_2 = \frac{1}{2} (1 + q \cdot F \cdot \cos \vartheta). \end{cases}$$

$q$  gibt somit an, wie stark die Größen  $\overline{W}_1$  und  $\overline{W}_2$  unter dem Einfluß des angelegten Feldes von  $\frac{1}{2}$  abweichen; es ist also der von Fowler postulierte Einfluß des Feldes auf den Übergangsprozeß. Die Formeln für  $S$  und  $U$ , sowie Gl. (4) liefern für  $q$

$$q = \frac{e(D+2)}{3 \cdot 300} \frac{\pi \times \varrho}{2 \lambda} \frac{\operatorname{erf} \sqrt{\pi \lambda} \varrho^2 (1 - \operatorname{erf} \sqrt{\pi \lambda} \varrho^2)}{(1 - e^{-\pi \lambda \varrho^2}) e^{-\pi \lambda \varrho^2}}.$$

Das Angenehme daran ist, daß  $q$  für  $\varrho \rightarrow \infty$  einem Grenzwert zustrebt und auch für endliche Werte von  $\varrho$  nur wenig davon abweicht; der Grenzwert heißt

$$(13) \quad q(\infty) = \frac{e(D+2)}{3 \cdot 300} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi \times}{\lambda^3}} = \frac{1}{2} q(0).$$

Dies scheint vorerst nicht recht verständlich, da die auf das angelegte Feld zurückzuführende Potentialdifferenz mit wachsender Distanz zunimmt. Dieser Tatsache wirkt aber in unserem Modell die mit der Distanz steigende Potentialschwelle entgegen. Wenn wir später  $q$  in die Rechnung einführen werden, so werden wir ausschließlich den durch (13) definierten Wert benutzen. — Übrigens sei schon hier darauf aufmerksam gemacht, daß  $q$ , das die Dimension einer reziproken Feldstärke besitzt, gegenüber 1 eine sehr kleine Zahl vorstellt. Setzen wir z. B.  $\nu = 3000$ , so erhalten wir für  $q$  den Wert

$$q = 13,9 \cdot 10^{-8}.$$

Die zweite gewonnene Größe ist  $U$ ; sie mißt die Raschheit, mit der  $W_1$  und  $W_2$  um ihre Mittelwerte oszillieren. Wir wollen dafür eine Zeitgröße einführen und wählen, ohne die Maßnahme jetzt näher zu begründen, ein Viertel der Schwingungsperiode und nennen sie „Übergangszeit“. Nach dieser Zeit erreichen nämlich  $W_1$  und  $W_2$  zum erstenmal ihren Mittelwert. Wir schreiben dafür  $t^*$  und erhalten

$$(14) \quad t^* = \frac{h}{8U} = \frac{h}{8} \sqrt{\frac{\pi x^3}{\lambda}} \frac{q e^{\pi \lambda} e^{\lambda}}{1 - e^{-\pi \lambda} e^{\lambda}}.$$

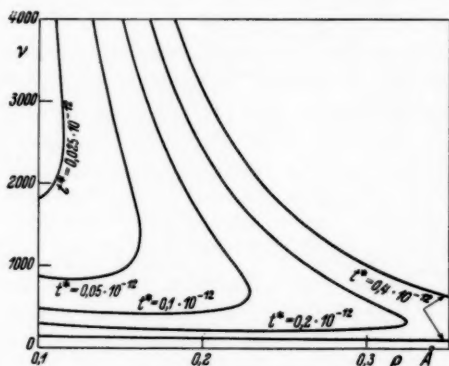


Fig. 6. Übergangszeit im Modell Fig. 5, bei variabler Distanz  $\lambda \varphi$  und variabler Form der Parabeln ( $\nu$ )

Von dieser Funktion wurde in Fig. 6 eine Karte in der  $\lambda \varphi$ -Ebene aufgenommen. Dabei wurde der Anschaulichkeit halber  $\lambda$  durch die zugehörige Ultrarotfrequenz  $\nu$  ersetzt.

Mit den beiden Formeln (13) und (14) ist die quantenmechanische Diskussion der Protonensprünge abgeschlossen.

### 3. Teil:

#### Diskussion der Hückelschen Theorie

Wir haben schon in der Einleitung die Entscheidung gefällt, daß für das kinetische Verhalten des Ions und der umgebenden Molekeln die Debyeschen Vorstellungen wegleitend sein sollen, d. h. daß wir uns in diesem Punkte an die Hückelsche Theorie anschließen. Dabei ist es nun ein sehr glücklicher Umstand, daß Hückel die Diskussion in einer solchen Weise geführt hat, daß das Problem des Übergangsmechanismus erst sehr spät in den

Rechnungen auftrat. Ja, er hat sogar eine Schlußformel (26) aufgestellt, die darüber noch keinerlei Annahme enthält<sup>1)</sup>.

Die folgenden Seiten sind also den Hückelschen §§ 1, 2, 3 äquivalent, nur daß sie gewissen Feinheiten Rechnung tragen. Es wird sich erstens um die Frage handeln, ob die Struktur der Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  mit ihren drei Protonen bzw. Löchern, nicht einen wesentlichen Einfluß auf das Resultat ausübt, zweitens, ob der direkte Einfluß des Feldes auf die Protonensprünge nicht einen fühlbaren Beitrag zur Ionenbeweglichkeit liefert. Die Antwort wird in beiden Fällen negativ ausfallen und die Hückelsche Formel bestätigt werden.

Zur Abschätzung des Bewegungszustandes des Protons benützen wir die Methode der stationären Verteilung, da diese erlaubt, sehr verschiedenartige Einflüsse miteinander zu kombinieren. In unserem Fall eignet sich dazu der Winkel  $\vartheta$ , den die Gerade von einem Proton (bzw. Loch) zum Ionenmittelpunkt mit der Feldrichtung einschließt. Jeder Winkel wird mit einer bestimmten Häufigkeit auftreten, und diese Häufigkeit wird sich im Laufe der Elektrolyse nicht ändern, wenn das angelegte Potential konstant ist. Wenn es uns nun gelingt, die ändernden Einflüsse der verschiedenen Prozesse auf eine *beliebige* Verteilung anzugeben, so ist die *wirklich vorhandene* Verteilung diejenige, bei der sich diese Einflüsse gerade aufheben. Sobald dann diese Zustandsverteilung bekannt ist, kann alles andere daraus berechnet werden. — Natürlich ist dieses Verfahren nicht über jeden Zweifel erhaben; denn diese Einflüsse müssen getrennt abgeschätzt werden und sind oft nur näherungsweise zu ermitteln. Immerhin bedeutet es doch einen Fortschritt, daß diese Einflüsse letztendlich gemeinsam die Verteilungsfunktion bestimmen.

Fassen wir der Einfachheit halber die Wassermolekeln, sowie die Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  als Kugeln auf, die den Sauerstoffkern in der Mitte enthalten und die Protonen und Löcher an ihrer Oberfläche, so ist  $\vartheta$  die Poldistanz der Protonen in einem Polarkoordinatensystem, dessen Achse die Feldrichtung ist; das Azimut dagegen besitzt keinerlei Bedeutung. Die statistische Gesamtheit die wir untersuchen, sind die Protonen aller Hydroxoniumionen bzw. die Löcher der Hydroxylionen, oder, wie wir auch sagen können, die Gesamtheit der an der Oberfläche aller Kugeln befindlichen *sprungfähigen* Protonen bzw. Löcher. Die Wahrscheinlichkeit, ein solches Proton in einem gegebenen Raumwinkel  $d\omega$  einer beliebigen Kugel zu finden, sei mit  $f(\vartheta)$  bezeichnet. Die Normierung von  $f$  ist also so angenommen, daß

$$2\pi \int_0^\pi f(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = 3f_0,$$

1) Vgl. E. Hückel, a. a. O., S. 556.

$f_0$  ist der Bruchteil der Wassermolekeln, die ein überschüssiges Proton bzw. Loch besitzen; der Faktor 3 aber ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß jedes der drei Protonen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  eines Sprunges zu einer Nachbarmolekel fähig ist. In Abwesenheit eines äußeren Feldes ergibt sich also der Wert von  $f$  ohne weiteres zu

$$f(\vartheta) = \frac{3 f_0}{4 \pi}.$$

Im Falle der Gegenwart eines äußeren Feldes gilt es nun zu untersuchen, in welcher Weise die molekularen Prozesse eine völlig beliebige Verteilungsfunktion  $f(\vartheta)$  zu verändern suchen. Dabei werden diese verändernden Einflüsse in der Form

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \dots$$

angesetzt. Eine solche Form ist eher künstlich und oft gar nicht ohne weiteres zu erreichen. Ein beliebtes und auch hier angewandtes Verfahren ist es, diesen Differentialquotienten durch einen Differenzenquotienten zu approximieren. Oft verhält es sich auch so, daß die analytische Form des Ausdrucks rechts des Gleichheitszeichens von vornherein ziemlich gesichert ist, daß aber die auftretenden Zahlenfaktoren allergrößte Mühe machen. Dies bringt es mit sich, daß für das Resultat die analytische Form bedeutend sicherer ist als der Wert der errechneten Zahlgrößen. Alle Resultate, die sich nur auf die erstere stützen, besitzen deshalb einen größeren Grad von Sicherheit als die anderen. Es wird sich zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten dazu gehört. Es wäre durchaus möglich, diese Temperaturabhängigkeit mit „unbestimmten Koeffizienten“ zu berechnen, und es wurde nur unterlassen, um eine unnötige Doppelspurigkeit zu vermeiden.

Nehmen wir an, es sei gelungen, die punktiert angedeuteten rechten Seiten der obigen Gleichungen irgendwie auszufüllen. Dann liefert die Methode der stationären Verteilung das wirkliche  $f(\vartheta)$  als Lösung von

$$(15) \quad \sum \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right) = 0.$$

Sie hat in unserem Falle die Form einer Differenzen-Differentialgleichung, die sehr schwierig zu handhaben wäre. Wir können diese Schwierigkeit umgehen, indem wir von vornherein  $f$  eine bestimmte analytische Form auferlegen. Wir setzen deshalb an

$$(16) \quad f(\vartheta, t) = \frac{3 f_0}{4 \pi} (1 + g(t) \cos \vartheta),$$

wo  $g(t)$  eine sehr kleine Zahl bedeuten soll. Wenn wir eine solche Lösung finden, so ist sie natürlich aus physikalischen Gründen auch die einzig mögliche.

Es sind nun drei Einflüsse, die eine gegebene Verteilung zu verändern suchen, nämlich die Temperaturbewegung, das Drehmoment des äußeren Feldes und die Protonensprünge.

Für den Einfluß der Temperaturbewegung benützen wir das allgemeine Gesetz für die Brownsche Bewegung der Drehung<sup>1)</sup>:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_T = \frac{1}{\Theta} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} \right], \quad \Theta = \frac{8\pi a^3 \eta}{kT}.$$

$\Theta$  nennen wir im Anschluß an Debye die Relaxationszeit der Drehung. Die dieser Formel zugrunde liegenden Annahmen wurden bereits in der Einleitung erörtert. Nur war das Gesetz ursprünglich aufgestellt für *einen* Punkt der sich drehenden Kugel; wir können es aber auch auf eine beliebige Zahl ausdehnen, selbst wenn die Punkte untereinander starr verbunden sind. Zu diesem Zweck numerieren wir sie irgendwie mit 1, 2, 3, ...  $N$ . Das Gesetz ist dann richtig für  $f_1, f_2, \dots, f_N$ . Da aber  $f$  einfach die Summe dieser  $f_i$  ist, so gilt es auch für  $f$ , da die Formel linear homogen ist. Der Einfluß der Temperaturbewegung auf die Verteilung kann also unverändert übernommen werden. Wir schreiben dafür auf Grund von (16)

$$(17) \quad \left(\frac{dg}{dt}\right)_T = -\frac{2}{\Theta} g.$$

Der zweite Term, der berechnet werden muß, ist der drehende Einfluß des Feldes auf die Ionen. Dieser Einfluß ist von Hückel überschätzt worden, indem er einerseits dem Ion das sehr hohe elektrische Moment  $4,7 \cdot 10^{-18}$  beilegte und andererseits nicht beachtete, daß die Protonen von  $H_3O^+$  und die Löcher von  $OH^-$  einen bedeutenden Winkel mit der Richtung des elektrischen Momentes bilden. Dieser Winkel  $\chi$  ist in unserem Tetraedermodell  $70^\circ 32'$  und sein  $\cos \frac{1}{3}$ . Es wird sich nun zeigen, daß der Einfluß des Feldes gerade um diesen Faktor kleiner ist, als Hückel angenommen hatte.

Bezeichnen wir mit  $\vartheta^*$  den Winkel, den die Dipolachse unseres Ions mit der Feldrichtung bildet, und mit  $f^*$  die Verteilungsfunktion dieser Dipolachsen, so kann man  $f(\vartheta)$  aus  $f^*(\vartheta^*)$  bestimmen, da alle Lagen um die Dipolachse gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Eine kurze Rechnung ergibt

$$(18) \quad f(\vartheta) = \frac{3}{\pi} \int_{\vartheta-\chi}^{\vartheta+\chi} \frac{f^*(\vartheta^*) \sin \vartheta^* d\vartheta^*}{\sqrt{\sin^2 \chi \sin^2 \vartheta - (\cos \vartheta^* - \cos \chi \cos \vartheta)^2}}.$$

Zur Vereinfachung dieses komplizierten Zusammenhanges haben wir nun eben die Annahme (16) eingeführt. Aus

$$f^*(\vartheta^*) = \frac{f_0}{4\pi} (1 + g^*(t) \cos \vartheta^*)$$

folgt nämlich exakt

$$g(t) = \frac{1}{3} g^*(t),$$

$$(19) \quad \left(\frac{dg}{dt}\right)_T = \frac{1}{3} \left(\frac{dg^*}{dt}\right)_T.$$

1) Vgl. J. H. Tummers, Diss. Utrecht 1914. Oder auch: P. Debye u. H. Sack, a. a. O., S. 149 u. 161 ff. [Resultat: Formel (89)].



Es bleibt uns nun nur noch die Aufgabe, den drehenden Einfluß des Feldes auf die elektrische Achse des Ions festzustellen. Um dafür einen Ausdruck von der Form  $\partial f / \partial t$  zu erhalten, muß man annehmen, daß das Feld genügend lange auf das Ion wirken kann, um ihm die konstante Winkelgeschwindigkeit zu erteilen, die durch die zweite Stokessche Formel

$$\frac{d\vartheta^*}{dt} = \frac{m\mathcal{E} \sin \vartheta^*}{8\pi a^3 \eta}$$

gegeben ist.  $m$  bedeutet dabei das elektrische Moment des Ions. Eine kurze Rechnung ergibt dann

$$\left(\frac{df^*}{dt}\right)_F = \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{\xi \cdot F}{\sin \vartheta^*} \frac{\partial}{\partial \vartheta^*} (f^*(\vartheta^*) \sin^2 \vartheta^*),$$

$$(20) \quad \xi = \frac{m\mathcal{E}}{hT} \cdot \frac{1}{F} = \frac{m(D+2)}{3 \cdot 300 \cdot hT}.$$

$\xi F$  ist für vernünftige Feldstärken eine sehr kleine Größe gegenüber 1; setzen wir z. B.  $m = 5 \cdot 10^{-18}$ , was sicher zu groß ist, so wird immer noch

$$\xi = 1,1 \cdot 10^{-5}.$$

Sein Quadrat, sowie sein Produkt mit  $g$  können also vernachlässigt werden. Dann erhalten wir auf Grund von (16) und (19)

$$(21) \quad \left(\frac{dg}{dt}\right)_F = \frac{2}{3} \frac{1}{\mathcal{E}} \xi \cdot F.$$

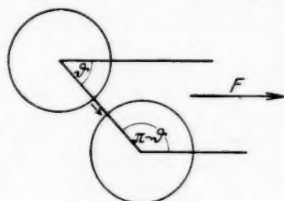


Fig. 7. Lage der Ionen beim Sprung eines Protons

Als letzten Term haben wir noch den Einfluß der Protonensprünge auf die Verteilungsfunktion zu untersuchen. Dabei soll Hückels Hypothese, daß die Sprünge nur von  $\vartheta$  nach  $\pi - \vartheta$  stattfinden, übernommen werden, da sie jedenfalls eine gute Approximation an die Wirklichkeit darstellt (vgl. Fig. 7). Hingegen wird die Zahl der Übergänge auf Grund von Fowlers Argumenten größer sein als Hückel annahm, da die Übergänge nicht einen Zustand  $f(\vartheta) = f(\pi - \vartheta)$  herzustellen versuchen, sondern nach Gl. (12a) einen Zustand

$$\frac{f(\vartheta)}{f(\pi - \vartheta)} = \frac{1 - q \cdot F \cos \vartheta}{1 - q \cdot F \cos \vartheta}$$

oder

$$f(\vartheta) = \frac{3f_0}{4\pi} (1 - q \cdot F \cdot \cos \vartheta).$$

Diesen Verteilungszustand suchen also die Übergänge herzustellen, ausgehend von der unbekannten Verteilung (16). Dazu benötigen sie eine gewisse Zeit, über die kaum unmittelbare Aussagen gemacht

werden können. Sie sei vorläufig mit  $t'$  bezeichnet. Wir erhalten so als dritte Gleichung den Einfluß der Übergänge auf  $g$ :

$$(22) \quad \left(\frac{dg}{dt}\right)_v = -\frac{1}{t'}(g + q \cdot F).$$

Die Einführung des Ausdrücke (17), (21) und (22) in die Gleichung des stationären Zustandes

$$\left(\frac{dg}{dt}\right)_x + \left(\frac{dg}{dt}\right)_r + \left(\frac{dg}{dt}\right)_v = 0$$

liefert

$$(23) \quad g = \frac{1}{3} \frac{2\xi t' - 3q}{\Theta + 2t'} \Theta F.$$

Der Wert von  $f$  ergibt sich dann durch Einsetzen in (16). Von da können wir nun weiter auf die Zahl der Protonen schließen, die pro Zeiteinheit den Querschnitt einer Molekel passieren. Sie ist gegeben durch

$$(24) \quad \nu = -2\pi \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_v \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} f_0 \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta}.$$

Der durch alle Molekeln eines Kubikzentimeters vermittelte Strom wäre  $N/M$ -mal größer (wo  $N$  die Loschmittsche Zahl und  $M$  das Molvolumen des Wassers), wenn nicht manche dieser Stromelemente identisch wären. Die Anzahl der jeweils identischen Stromelemente ist gleich der Anzahl der Wassermolekeln, die ein solches Stromelement benützen muß, um die Strecke 1 cm zurückzulegen. Wir schreiben für diese Zahl  $1/d$ ; dann ist  $d$  die effektive Strecke, um die ein Stromelement durch Vermittlung einer Wassermolekel befördert wird; wir nennen sie „molekulare Transportstrecke.“

Wir erhalten so eine elektrische Stromdichte und identifizieren diese mit der aus der üblichen Beweglichkeitsvorstellung [Gl. (1)] resultierenden Stromdichte:

$$i = \frac{N}{M} f_0 e \cdot u_s \cdot F = \frac{N}{M} d e \frac{1}{2} f_0 \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta} F.$$

Drücken wir die scheinbare, zusätzliche Beweglichkeit  $u_s$  im Leitfähigkeitsmaß aus, und erinnern wir uns an die Festlegung der gewöhnlichen Beweglichkeit, so erhalten wir

$$(25) \quad A_H = A_{Na} + f \frac{1}{2} d \frac{\xi + 3q}{2t' + \Theta}.$$

Dieselbe Formel gilt auch für das Hydroxylon, nur daß gewisse Parameter dabei andere Werte annehmen.

$\xi$  und  $q$  haben die Dimension von reziproken Feldstärken und bestimmen vermittelt (23) die Größenordnung von  $g$ ; sie sind gegeben durch die Formeln (13) und (20). Wir haben ebenda auch festgestellt, daß sie sehr klein gegenüber 1 sind, womit unser Ansatz (16) gerechtfertigt ist. Wir können nun aber noch weiter gehen und zwischen den Hypothesen von Hückel und Fowler entscheiden, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde. Wir erhielten für  $\xi$

$$\xi \sim 1,1 \cdot 10^{-5},$$

für  $q$  dagegen

$$q \sim 1,4 \cdot 10^{-7}.$$

Der Einfluß des Feldes auf die Ionen überwiegt also den auf die Protonen im Verhältnis 26:1, so daß der Entscheid in diesem Punkte eindeutig zugunsten der Hückelschen Auffassung gefallen ist. Auffallend ist übrigens, daß der Faktor  $\frac{1}{3}$ , den uns Formel (19) in die Rechnung brachte, durch die Dreizahl der Protonen wieder aufgehoben wird; auch hier wird also Hückels Rechnung bestätigt.

Für die molekulare Transportstrecke  $d$  sei im folgenden der Abstand zweier Wassermolekeln  $2,8 \text{ \AA}$  eingesetzt. Dabei soll allerdings nicht verhehlt werden, daß dieser Wert sehr unzuverlässig ist. Eine Berechnung dieser Größe unter der Annahme eines idealen Kristallgitters liefert je nach dessen Struktur Resultate zwischen 1,7 und 3,1. Auch eine große Solvathülle könnte den Wert verändern, doch wollen wir im folgenden obigen Wert beibehalten.

Endlich bestätigt sich die Hückelsche Überlegung, daß

$$(26) \quad t' = \frac{\tau}{2},$$

wo  $\tau$  die mittlere Lebensdauer des Ions bedeutet. Unter diesem Begriff verstehen wir die Zeit, die im Mittel verstreicht, zwischen dem Moment, wo ein Proton eine Wassermolekel aufnimmt, bis sie es wieder abgibt. Die Formel ist an eine Annahme geknüpft. Wir erhalten nämlich primär

$$t' = \frac{\tau}{2} \frac{g + q F}{g}.$$

Führen wir die Annahme ein  $\tau \gtrsim \Theta$ , so ergibt sich aus (23)

$$g \sim \xi \cdot F \gg q \cdot F. \quad \text{q. e. d.}$$

Die Annahme wird sich im IV. Teile bestätigen.

Wir können damit (25) in der Form schreiben:

$$(27) \quad A_{H(OH)} = A_{Na} + f \cdot \frac{1}{2} d \frac{D+2}{3} \frac{m}{k T} \frac{1}{300} \frac{1}{\tau + \Theta}.$$

Dabei bedeutet  $A_H$  die Beweglichkeit des Wasserstoffions,  $A_{Na}$  die des Natriumions,  $f$  die Faradaysche Konstante,  $d$  die „molekulare

Transportstrecke“,  $D$  die Dielektrizitätskonstante,  $m$  das elektrische Moment des Ions,  $\Theta = \frac{8\pi a^2 \eta}{h T}$  die Debyesche Relaxationszeit der Drehung, und endlich  $\tau$  die mittlere Lebensdauer des Ions.

Zum Resultat (27) ist nun zu bemerken, daß es mit dem Hückelschen Ergebnis praktisch identisch ist, daß es aber weit davon entfernt ist, ein Schlußresultat darzustellen; denn bis anhin war ja vom Übergangsmechanismus überhaupt noch nicht die Rede. Die Vorstellungen über diesen Mechanismus sind im Hückelschen Verfahren in eine einzige Größe zusammengedrängt worden, nämlich in die mittlere Lebensdauer  $\tau$  des Ions. Die Verschiedenheit der Ansichten muß deshalb bei der Berechnung dieser Größe zum Vorschein kommen.

Basel, Austraße 2.

(Fortsetzung folgt)

(Eingegangen 22. August 1935)